

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DUANNE MACIEL SCREMIN

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES OLIGOMÉRICOS DERIVADOS  
DE ÉSTERES DO ÓLEO DE RÍCINO E ESTUDO DA APLICAÇÃO COMO  
PLASTIFICANTES DE PHBV

CURITIBA

2020

DUANNE MACIEL SCREMIN

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES OLIGOMÉRICOS DERIVADOS  
DE ÉSTERES DO ÓLEO DE RÍCINO E ESTUDO DA APLICAÇÃO COMO  
PLASTIFICANTES DE PHBV

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:  
Prof. Dr.<sup>a</sup> Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S433s      Scremin, Duanne Maciel  
             Síntese e caracterização de poliésteres oligoméricos derivados de ésteres do óleo de ricino e estudo da aplicação como plastificantes de PHBV [recurso eletrônico] Duanne Maciel Scremin. – Curitiba, 2020.  
  
             Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.  
  
             Orientadora: Sônia Faria Zawadzki.  
  
             1. Poliésteres. 2. Óleos vegetais. 3. Polímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zawadzki, Sônia Faria. III. Título.

CDD: 547.8432

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **DUANNE MACIEL SCREMIN** intitulada: **Síntese e caracterização de poliésteres oligoméricos derivados de ésteres do óleo de ricino e estudo da aplicação como plastificantes de PHBV**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2020.

SÔNIA FARIA ZAWADZKI

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

RONILSON VASCONCELOS BARBOSA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao amor da minha vida, meu marido  
Danilo Yokio Miyazaki, à minha Mãe Misterdan Maciel Scremin  
e às minhas cãopanheiras, as anjinhas Tamy e Luna.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Ao meu marido, Danilo Yokio Miyazaki, que compartilho, além de um sobrenome e uma vida fantástica e repleta de amor e cumplicidade. Obrigada pelos quase 9 anos juntos, por ser minha família e por me trazer a Mili, mais uma felicidade dentre todas as que vivemos todos os dias. Te amo mais que tudo, seu apoio me ajudou a chegar onde cheguei, obrigada meu amor.

À minha mãe, Misterdan Maciel Scremin, que sempre esteve ao meu lado durante toda a minha jornada acadêmica e me incentivou a embarcar no mestrado, com todo o apoio do mundo. Obrigada por assistir meus seminários, na TV da sala de pijamas e ainda fazer perguntas, ouvir minhas reclamações e dar conselhos, e por estar presente assistindo cada etapa que eu passei. Obrigada mãe! Te amo.

À minha orientadora, Dra Sônia Faria Zawadzki, que não me ensinou apenas a área de ciência dos polímeros, mas também a ser uma pessoa melhor. Me ensinou a responsabilidade com a ciência e amor pela química polimérica. Obrigada por todos os 6 anos e meio trabalhando juntas, foi um imenso prazer.

Agradeço imensamente aos componentes da banca de defesa, professores Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa e Dr. Marcos Lúcio Corazza, que, com suas brilhantes observações e considerações a cerca desse material, deixaram-no melhor do que eu poderia esperar.

À banca de qualificação, professora Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata e também composta do prof. Dr. Ronilson, obrigada por me ajudarem a seguir as melhores rotas de trabalho e pelas considerações que foram seguidas a fim de conseguir encerrar a pesquisa com chave de ouro.

Às professoras Dra. Leni Akcelrud e Dra. Izabel, pelas leituras e avaliações do projeto e relatório respectivamente.

Agradeço ao Departamento de Química e à Universidade Federal do Paraná, assim como agradeço aos professores do DQUI que me ensinaram tudo que eu sei. Agradeço à CAPES, pela bolsa e fomento nessa pesquisa.

À minha família, aos meus irmãos mais velhos Katiane, Alessandro, Andrea e Helvio e meus cunhados Zé e Maísa, que têm orgulho de mim pelo que me tornei e que agradeço pelas idas e vindas nas escolas, festas e escola de inglês e faculdade, e que

me deram 8 sobrinhos e 1 sobrinho-neto que tenho muito orgulho. Também agradeço pelo apoio dos meus sogros, Silvana e Roberto, e de meus mais novos cunhados, Emy e Diogo.

Aos meus amigos, Marister Oliveira, que foi uma companheira e tanto durante o mestrado de nós duas, obrigada pelos cafés, almoços, fofocas no corredor e por ter entrado na minha vida. Aline Hara, amiga dos doces e com quem compartilho um amor imenso pelas nossas filhas de pelos (ahha), Bianca Padilha, minha companheira de lab e André Bender por serem simplesmente quem vocês são e por estarem comigo. Obrigada

Aos colegas de laboratório e antigos colegas LAMAP (antigo LABPOL) Bianca, Bruno, Luiza, Carlos Eduardo, Breidi, Thiago (TAS), Luiz, Simone, Soraia, obrigada pelas pesquisas, ensinamentos e risadas!

Aos colegas que me ajudaram com algumas das análises e treinamentos durante meu tempo no mestrado: Neffer e Breidi (pelo treinamento e ajuda com a Instron), Thiago Alexandre que por anos me ajuda com o GPC e com diversos *insights*, Carol, João e Ariadne do grupo GQM (treinamento do DRX). À professora Sônia que me treinou para operação e análise com o DSC, ao CME – UFPR pelas análises via MEV, ao colega da farmácia – UFPR, Alexandre, que me ensinou e ajudou com a operação do IV-ATR. Ao centro de RMN da UFPR pelas análises e treinamento, e ao Departamento de Química da UFPR pelas análises realizadas nos aparelhos de IVTF Bomem e Vertex.

E a todos que, de certa forma, contribuíram com a minha pesquisa e formação como cientista e pessoa, deixo aqui meu muito obrigada.

*To live a creative live, we must  
lose our fear of being wrong.*

J. C. Pearce



## RESUMO

O poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) é um poliéster de caráter biodegradável que, devido à sua alta cristalinidade, produz filmes rígidos de baixa resistência. Esta característica impossibilita o uso de filmes de PHBV em inúmeras aplicações. Na tentativa de produzir filmes flexíveis deste polímero, plastificantes podem ser utilizados que são, por definição, espécies de baixa massa molar que possuem alta compatibilidade com um polímero-base e que pode conferir flexibilidade ao mesmo. O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de derivados do óleo de rícino e a síntese de novos oligoésteres que possam ser usados como possíveis plastificantes para o PHBV. Para isso, preliminarmente, foi produzido o éster, ORDEG, derivado do óleo de rícino com dietilenoglicol (DEG) através do planejamento fatorial de Taguchi aplicado às reações de transesterificação. Paralelamente, o ácido ricinoleico (AR) foi sintetizado e a partir dele, foram realizadas reações de esterificação utilizando o DEG. Todos os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e índice de iodo. O éster a partir do ácido ricinoleico foi obtido em alta conversão (ARDEG). Sendo assim, esse material sintetizado foi utilizado na síntese de oligoésteres com os anidridos ftálico ou succínico. Oligoésteres-padrão também foram obtidos empregando os mesmos anidridos com o álcool DEG, resultando em quatro poliésteres. Nas condições experimentais otimizadas de tempo reacional de 6h, 1% (m/m) de catalisador octanoato de estanho e temperatura de  $165^\circ\text{C}$ , os poliésteres oligoméricos foram sintetizados. Esses materiais foram caracterizados por IVTF, DSC e GPC. A partir desses resultados, os novos plastificantes (oligoésteres) foram utilizados nas composições com PHBV em proporções de 5, 10, 15, 30 e 50% (m/m). Os filmes foram preparados pelo método de casting e, após total evaporação do solvente, foram analisados por DSC, DRX (difração de raios-X), IVTF, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio mecânico de tração, de acordo com a norma ASTM D882-02. Após análise dos filmes pelas técnicas descritas, foi determinado que a região amorfa sofreu alteração pela adição de plastificante, considerando a diminuição no valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para todas as composições, além de uma diminuição no grau de cristalinidade, determinado pelos valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ). As análises de DSC, de MEV e em conjunto com o ensaio mecânico, foi observada a boa interação do plastificante com o PHBV, já que o aditivo aumentou a flexibilidade dos filmes. Porém, não foi observado um aumento na propriedade de alongamento, que pode estar associado à cristalinidade remanescente nos filmes de PHBV aditivados. Diante

do exposto, pode-se dizer que o uso de derivados de óleo rícino em composições com PHBV levou à formação de filmes mais flexíveis, sendo este o principal objetivo do presente trabalho.

Palavras chave: PHBV, éster do ácido ricinoleico, plastificante, oligoéster.

## ABSTRACT

Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) is a biodegradable polyester that, due to its high crystallinity, yields low-strength rigid films. This feature makes impossible the use of PHBV films in numerous applications. In attempt to produce flexible films of this polymer, plasticizers can be used which are, by definition, low molecular weight species that have high compatibility with a base polymer and that can give flexibility to it. Then the goal of the current study was to obtain castor oil derivatives and the synthesis of new oligoesters based on these derivatives that could be used as plasticizers for PHBV. For this, preliminarily, an ester, called CODEG, was produced. It was derived from castor oil and diethylene glycol (DEG) through the Taguchi factorial design applied to a transesterification reaction. In parallel, ricinoleic acid (RA) was synthesized and from it, esterification reactions were performed using DEG, obtaining the ester RADEG. All prepared products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (IVTF), hydrogen nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and iodine index. The ester from the ricinoleic acid (RADEG) was obtained in high conversion. Thus, RADEG was used in the synthesis of oligoesters with phthalic or succinic anhydrides. Standard oligoesters were also obtained using the same anhydrides with DEG alcohol, resulting in four polyesters which were prepared in optimized reaction conditions: reaction time of 6h, 1% (w / w) of tin octanoate catalyst and temperature of 165 °C. These materials were characterized by IVTF, DSC and GPC. From these results, the new plasticizers (oligoesters) were used in compositions with PHBV in 5, 10, 15, 30 and 50% (w / w) contents. The films were prepared by casting method and, after evaporation of the solvent, they were evaluated by DSC, X-ray diffraction (XRD), FTIR, scanning electron microscopy (SEM) and mechanical tensile test, according to the standard ASTM D882-02. Analyzing the results obtained by the techniques mentioned, it was determined that the amorphous region was changed by the plasticizer addition, considering the reduction in the glass transition temperature ( $T_g$ ) value for all compositions. It was also observed a decrease in the crystallinity degree, which was determined by melting enthalpy values ( $\Delta H_m$ ). The DSC, SEM analyses and in combination with the mechanical testing, it was observed a good interaction between plasticizer and PHBV, since the additive increased the flexibility of the films. However, there was no increase in the elongation property, which may be associated with the remaining crystallinity of the PHBV films. Based on the above considerations, it can be suggested that the use of castor oil derivatives in

compositions with PHBV led to the formation of more flexible films, which was the main objective of the present work.

Keywords: PHBV, ricinoleic acid ester, plasticizer, oligoester

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de policondensação entre um diálcool e um diácido. ....	23
Figura 2. Representação genérica da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool, fornecendo éster e glicerol. ....	24
Figura 3. Estrutura do ácido ricinoleico .....	28
Figura 4. Possíveis produtos da reação de transesterificação de um triacilglicerol. ....	29
Figura 5. Rota reacional da reação de transesterificação do triacilglicerol com álcool genérico.....	33
Figura 6. Esquema de reação de esterificação. ....	35
Figura 7. Rota reacional da reação de esterificação do ácido ricinoleico com álcool genérico e catalisada por ácido.....	36
Figura 8. Reação de esterificação de ácido ricinoleico com dietilenoglicol em meio ácido.....	37
Figura 9. Reação de polimerização do propilenoglicol e anidrido ftálico com anidrido maleico para a formação do UPR. ....	38
Figura 10. Reação entre derivado transesterificado e anidrido ftálico. ....	39
Figura 11. Esquema reacional dos poliésteres sintetizados por Totaro, et al (2014). ..	40
Figura 12. Estrutura da unidade repetitiva do PHBV. ....	41
Figura 13. Representação ilustrativa da presença de plastificante entre as cadeias poliméricas.....	42
Figura 14. Método da reação de síntese do AR. ....	46
Figura 15. Método de clarificação do AR. ....	47
Figura 16. Reação de transesterificação do OR com DEG. ....	47
Figura 17. Método de síntese do OR-DEG .....	48
Figura 18. Método de síntese do ARDEG .....	48
Figura 19. Esquema de reações entre ARDEG ou ORDEG e anidridos.....	49
Figura 20. Etapas experimentais para produção de filmes por casting. a) solução de PHBV com plastificante. b) filme evaporado após 4 dias. ....	51
Figura 21. Espectro de IV para o óleo de rícino (OR).....	56
Figura 22. Espectro de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ do óleo de rícino, $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz.....	57
Figura 23. Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ do óleo de rícino, $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz.....	58
Figura 24. Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier do (a) ácido ricinoleico purificado. (b) óleo de rícino.....	60

Figura 25. Espectros de RMN $^1\text{H}$ do ácido ricinoleico purificado, $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz. Correlação entre os sinais e a estrutura do ácido ricinoleico. ....	61
Figura 26. Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ do ácido ricinoleico purificado, $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz. ....	62
Figura 27. Ampliação da região entre 3,0 e 6,0 ppm dos espectros de RMN de $^1\text{H}$ de OR e AR em comparação. ....	63
Figura 28. Representação da estrutura do éster derivado do OR (ou do AR) com DEG via reação de transesterificação (ou esterificação). ....	64
Figura 29. Comparação entre os espectros de todos os produtos transesterificados (ORDEG) com o OR. ....	65
Figura 30. Espectros na região do infravermelho (IVTF). a) do óleo de rícino comparado ao óleo transesterificado (OR versus ORDEG 8). b) Ampliação das bandas da deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$ . ....	65
Figura 31. Cromatograma obtido por GPC do produto ORDEG 08. ....	67
Figura 32. Análise do planejamento estatístico de Taguchi. ....	68
Figura 33. Espectro de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ do óleo de rícino transesterificado ORDEG 8, $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz. ....	70
Figura 34. Comparação entre espectro de IVTF para os produtos ARDEG e ORDEG. ....	72
Figura 35. Comportamento térmico dos ésteres (ARDEG e ORDEG). Dados obtidos por calorimetria (DSC) ....	72
Figura 36. Espectro de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ do ácido ricinoleico esterificado com dietilenoglicol. $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz. ....	73
Figura 37. Espectro de IVTF do oligoéster DMS02 (DEG + anidrido succínico). ....	76
Figura 38. Espectros de IVTF dos poliésteres. a) DMS17; b) DMS18; c) DMS19; d) DMS20. ....	77
Figura 39. Estruturas dos meros dos poliésteres DMS17 a DMS20. ....	78
Figura 40. Possíveis terminações dos poliésteres. ....	79
Figura 41. Cromatograma obtido por GPC para o poliéster DMS 02 (DEG+anidrido succínico). ....	80
Figura 42. Estrutura de um possível mero de poliéster derivado de anidrido succínico com ORDEG. ....	81
Figura 43. Curvas de calorimetria obtidas por DSC dos poliésteres. ....	83
Figura 44. Aspectos dos filmes obtidos em cada composição com a maior porcentagem de aditivo. a e b) 50%. c e d) 15%. ....	84
Figura 45. Comparação entre os espectros de IVTF do PHBV puro frente às composições com plastificante. ....	85

Figura 46. Difratoogramas de DR-X revelando os perfis dos filmes do PHBV com o poliéster DMS17 (ARDEG + anidrido succínico). .....	86
Figura 47. Perfil de cristalinidade. a) Grau de cristalinidade no pico 6. b) grau de cristalinidade total. ....	88
Figura 48. Comportamento térmico observado por DSC para as composições de PHBV com DMS17. a) curvas térmicas completas de todas as composições. b) Ampliação da região entre -100 e 20°C – região referente à fase amorfa (T <sub>gs</sub> ). .....	90
Figura 49. Comportamento térmico observado por DSC das composições de PHBV com DMS18. ....	91
Figura 50. Comportamento térmico observado por DSC para as composições de PHBV com DMS19. a) curvas térmicas completas de todas as composições. b) Ampliação da região entre -100 e 20°C – região referente à fase amorfa (T <sub>gs</sub> ). .....	92
Figura 51. Comportamento térmico observado por DSC das composições de PHBV com DMS20. ....	93
Figura 52. Efeito do plastificante na fase amorfa: variação das T <sub>gs</sub> nos filmes de PHBV. ....	94
Figura 53. Efeito do plastificante na fase cristalina: variação da T <sub>m</sub> nos filmes de PHBV. ....	95
Figura 54. Micrografia do PHBV puro na sessão transversal com ampliação de 5kx. .	95
Figura 55. Gráfico típico de tensão x deformação .....	97
Figura 56. Ensaio de tração. a) Corpos de prova da composição 15% DMS19 antes do teste. b) Padrão de quebra do corpo de prova no equipamento durante ensaio .....	98
Figura 57. Efeito da adição do plastificante no comportamento mecânico dos filmes: resistência à tração. ....	100
Figura 58. Efeito da adição do plastificante no comportamento mecânico dos filmes: módulo de Young (ou de elasticidade). ....	101
Figura 59. Efeito da adição do plastificante no comportamento mecânico dos filmes: alongamento. ....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporção de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais .....	26
Tabela 2. Quadro resumo de diferentes métodos para a produção de ésteres de ácidos graxos. ....	31
Tabela 3. Arranjo ortogonal L9 segundo método de Taguchi .....	34
Tabela 4. Condições de reação via planejamento robusto de Taguchi com arranjo ortogonal utilizando DEG (L9). ....	48
Tabela 5. Quantidades de reagentes empregados nas reações de policondensação (ORDEG ou DEG) – etapa 1. ....	50
Tabela 6. Condições reacionais da síntese dos poliésteres (ARDEG ou DEG) em mesmas condições reacionais da reação DMS04 – etapa 2. ....	50
Tabela 7. Atribuições dos deslocamentos dos H da cadeia do triacilglicerol do OR. ....	58
Tabela 8. Resultados quantitativos cromatográficos para os produtos TAG, DAG e MAG ou éster obtidos por GPC através da análise de área dos picos nos tempos de retenção referentes a cada fração de produto. ....	67
Tabela 9. Condição experimental ótima de acordo com o planejamento estatístico. ....	69
Tabela 10. Comparação dos dados de deslocamentos de OR com ORDEG de RMN de <sup>1</sup> H. ....	70
Tabela 11. Resultados dos índices de acidez para os produtos OR, AR e éster ARDEG. ....	71
Tabela 12. Comparação dos dados de deslocamentos de ARDEG com ORDEG de RMN de <sup>1</sup> H. ....	74
Tabela 13. Valores de ponto de fusão dos anidridos. ....	74
Tabela 14. Dados referentes ao valor de massa molar obtido por cromatografia de permeação em gel para os oligoésteres DMS01 a DMS14. ....	80
Tabela 15. Valores de massa molar obtidos por análise cromatográfica (GPC), para os poliésteres DMS 17 - DMS 20. ....	82
Tabela 16. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS17. ....	87
Tabela 17. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS18 (DEG + AS). ....	87
Tabela 18. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS19 (ARDEG + /	87
Tabela 19. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS20 (DEG+ AF). ....	87
Tabela 20. Grau de cristalinidade total de todos os filmes. ....	89



Tabela 21. Valores de Tg, Tm, Tc e Xm do PHBV puro e com DMS17 nas proporções 5 a 50%. .....	91
Tabela 22. Valores de Tg, Tm, Tc e Xm do PHBV com DMS18 nas proporções 5 a 15%. .....	91
Tabela 23. Resultados de DSC do PHBV com DMS19 nas proporções 5 a 50%.....	93
Tabela 24. Resultados de DSC do PHBV com DMS20 nas proporções 5 a 15%.....	93
Tabela 25. Micrografias das superfícies e das seções transversais dos filmes - composições de PHBV com plastificante. ....	96
Tabela 26. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS17. ....	98
Tabela 27. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS18. ....	99
Tabela 28. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS19. ....	99
Tabela 29. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS20. ....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AR – ácido ricinoleico

ARDEG – éster do ácido ricinoleico com dietilenoglicol

ATR – reflectância total atenuada

AF – anidrido ftálico

AS – anidrido succínico

Cat - catalisador

DAG - diacilglicerol

DEG – dietilenoglicol

DOP – dioctil ftalato

DR-X – difração de raios - X

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DMS17 – poliéster AS+ ARDEG

DMS18 – poliéster AS + DEG

DMS19 – poliéster AF + ARDEG

DMS20 – poliéster AF + DEG

GPC – cromatografia de permeação em gel

HV - hidroxivalerato

IVTF – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

KOH- hidróxido de potássio

MAG - monoacilglicerol

MAL – anidrido maleico

MEV – microscopia eletrônica de varredura

OR – óleo de rícino

ORDEG- éster do óleo de rícino com dietilenoglicol

PHAs – polihidroxialcanoatos

PVC – policloreto de vinila

PHBV – poli(hidrobutirato-co-hidroxivalerato)

RMN – espectroscopia de ressonância magnética nuclear

TAG - triacilglicerol

T<sub>c</sub> – temperatura de cristalização

T<sub>g</sub> – temperatura de transição vítrea

T<sub>m</sub> – temperatura de fusão cristalina

X<sub>c</sub> – grau de cristalinidade

Δ- delta

ΔH<sub>m</sub> – variação da entalpia de fusão

Δ°H<sub>m</sub> – variação da entalpia padrão de fusão

λ – número de onda

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
2.1	Objetivo geral.....	25
2.2	Objetivos específicos .....	25
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>26</b>
3.1	Utilização de óleos vegetais em síntese.....	26
3.2	Reações de transesterificação de óleos vegetais.....	28
3.3	Método de Taguchi: planejamento estatístico robusto não fatorial .....	34
3.4	Esterificação de ácidos graxos.....	35
3.5	Reações de polimerização de óleos vegetais (modificados ou não) com anidridos para a obtenção de poliésteres.....	37
3.6	Polímeros a partir de óleo de rícino e uso dos derivados na tecnologia de polímeros.....	39
3.7	Propriedades e características do PHBV [poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato)].....	41
3.8	Plastificantes.....	42
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>44</b>
4.1.1	Lista de reagentes.....	44
4.1.2	Lista de equipamentos .....	44
4.2	Síntese e purificação de reagentes .....	45
4.2.1	Síntese do anidrido maleico .....	45
4.2.2	Síntese do anidrido succínico.....	45
4.3	Síntese dos polióis derivados do óleo de rícino .....	46
4.3.1	Síntese de ácido ricinoleico (AR) .....	46
4.3.2	Clarificação do ácido ricinoleico .....	46
4.3.3	Reação de transesterificação do óleo de rícino empregando catálise homogênea em KOH .....	47
4.3.4	Reação de esterificação entre ácido ricinoleico e dietilenoglicol.....	48
4.3.5	Síntese dos poliésteres: condições preliminares. ....	49

4.3.6	Preparação dos filmes.....	50
<b>4.4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Caracterização: derivados ORDEG, AR, ARDEG, e poliésteres.....</b>	<b>51</b>
4.4.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). .....	51
4.4.1.2	Quantificação do teor de insaturações (Índice de iodo) - método analítico AOCS SURPLUS Method Cd 1-25. ....	52
4.4.1.3	Índice de acidez .....	52
4.4.1.4	Ressonância magnética nuclear (RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ).....	53
4.4.1.5	Determinação da composição por cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	53
4.4.1.6	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	53
<b>4.4.2</b>	<b>Caracterização dos materiais: Filmes de PHBV com e sem plastificantes oligoméricos. ....</b>	<b>54</b>
4.4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). ....	54
4.4.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	54
4.4.2.3	Difração de raios – X (DRX) dos filmes de PHBV.....	55
4.4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de PHBV com plastificante.....	55
4.4.2.5	Ensaio mecânico de tração. Norma ASTM D 884- 02 .....	55
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do óleo de rícino (OR).....</b>	<b>56</b>
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....	56
5.1.2	Quantificação do teor de insaturações (Índice de iodo) .....	57
5.1.3	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ) do OR.....	57
<b>5.2</b>	<b>Caracterização do ácido ricinoleico (AR) .....</b>	<b>59</b>
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....	59
5.2.2	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ) ..	60
<b>5.3</b>	<b>Caracterização dos óleos modificados .....</b>	<b>63</b>
5.3.1	Caracterização do óleo de rícino transesterificado com dietilenoglicol (DEG) .....	63
5.3.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....	64
5.3.1.2	Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	66
5.3.1.3	Análise do método estatístico robusto de Taguchi .....	68

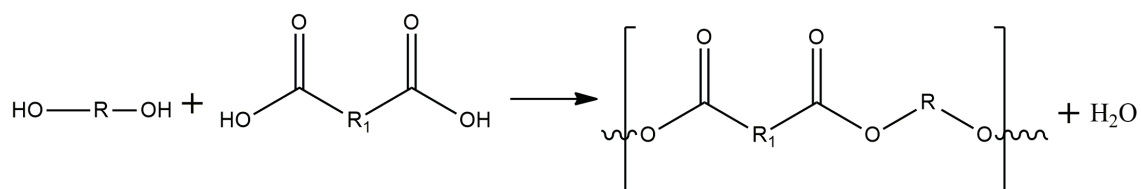
5.3.1.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H)	69
5.4	Caracterização do derivado esterificado ácido ricinoleico.	71
5.4.1	Índice de acidez.	71
5.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	71
5.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	72
5.4.4	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).	73
5.5	Obtenção dos anidridos	74
5.5.1	Ponto de fusão	74
5.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	75
<b>5.6</b>	<b>Caracterização dos poliésteres</b>	<b>75</b>
5.6.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	76
5.6.2	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	79
5.6.3	Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos oligoésteres.	83
<b>5.7</b>	<b>Caracterização dos filmes poliméricos de PHBV puro e com plastificante oligomérico.</b>	<b>84</b>
5.7.1	Análise por espectroscopia na região do infravermelho dos filmes de PHBV	85
5.7.2	Difratometria de raio-X (DR-X) dos filmes de PHBV	85
5.7.3	Comparação dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes poliméricos	89
5.7.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	95
5.7.5	Ensaio mecânico de tração. Norma ASTM D 884- 02	97
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>102</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>104</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>114</b>
1.1	Cromatogramas referente as análise por GPC dos produtos transesterificado com DEG.	114
1.2	Cromatogramas referentes às análises por GPC para quantificação das massas molares dos poliésteres.	115
1.3	Curva de calibração do GPC para os poliésteres.	117
1.4.	Espectros de infravermelho obtidos dos poliésteres	118

## 1 INTRODUÇÃO

Os poliésteres são uma classe de materiais poliméricos com a função éster na cadeia principal. A síntese desses polímeros pode ocorrer pela reação direta de condensação entre ácidos dicarboxílicos ou ainda a partir de outro derivado de ácido e/ou anidridos e álcoois polifuncionais (Figura 1). Também podem ser sintetizados por poliadição (abertura do anel) como no caso do lactídeo, glicolídeo e da caprolactona.

Dentre as diversas áreas de utilização desses materiais, a indústria têxtil (HASLINGER, et al, 2019), de embalagens ou área biomédica são as que se destacam. Por isso, a síntese de novos poliésteres é necessária para o avanço de novas tecnologias e evolução da química de polímeros, incluindo o uso como aditivos. Dentre os poliésteres sintéticos produzidos mais conhecidos estão o poli (tereftalato de etileno)- PET a poli(caprolactona) - PCL e o poli (ácido láctico) –PL.

Figura 1. Reação de policondensação entre um diálcool e um diácido.



Fonte: A autora (2019). (CANEVAROLO, 2006, adaptado)

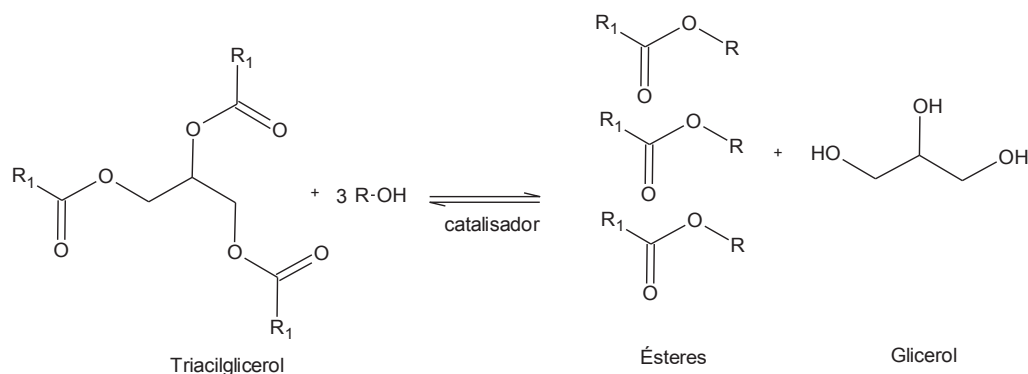
Na busca de um reagente adequado para a preparação de poliésteres que possam ter características distintas inclusive, com potencial caráter biodegradável, a reação com óleos vegetais pode trazer bons resultados. Muitos argumentos podem ser encontrados para convencer do grande potencial que os óleos possuem como alternativa de materiais de partida para várias outras áreas, incluindo a química de polímeros.

É possível, então, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis como, por exemplo, os óleos vegetais que, por meio de modificações em suas estruturas químicas, podem ser viáveis como precursores para a síntese de polímeros (BEHR, A. et al, 2010), ou ainda, a síntese de materiais com possibilidade de uso como aditivos em novas espécies de misturas poliméricas.

A literatura reporta trabalhos de modificação de óleos vegetais assim como gorduras animais para produção de biodiesel, que tem por fundamento a obtenção de ésteres de ácidos graxos através da transesterificação com álcoois monohidroxilados, como metanol ou etanol (Figura 2). Devido à enorme variedade de ácidos graxos observa-se que os óleos e gorduras são constituídos por diferentes tipos de

triglicerídeos com diferentes graus de insaturação (GARCIA, C. M. 2006). Um dos óleos vegetais com maior concentração de apenas um ácido graxo é o óleo de rícino, que apresenta cerca de 90% (m/m) de ácido ricinoleico em sua composição.

Figura 2. Representação genérica da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool, fornecendo éster e glicerol.



Fonte: A autora (Modificado de RAMEZANI, et al 2010)

Levando em consideração trabalhos já realizados e que serão mencionados ao longo deste manuscrito, é observado que a síntese de poliésteres a partir do óleo de rícino *in natura* ou do ácido ricinoleico tem sido alvo de pesquisas, sendo que já foram testadas várias metodologias. A modificação do óleo por outras rotas sintéticas (como a transesterificação com utilização de dietilenoglicol como agente nucleofílico e também a esterificação direta do AR com DEG) e posterior utilização na síntese de poliésteres ainda não foi discutida e é uma novidade quando se fala de modificação de OR tendo, portanto, um grande potencial para estudo. Sendo assim, neste trabalho, serão estudadas as rotas sintéticas ideais para a síntese de derivados do óleo de rícino ou do ácido ricinoleico utilizando dietilenoglicol, para síntese de novos ésteres. Esses produtos serão utilizados na produção de poliésteres oligoméricos que serão aplicados como plastificantes em polímeros como, por exemplo, PHBV.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Síntese de derivados do óleo de rícino empregando dietilenoglicol (DEG) em reações de transesterificação e derivados do ácido ricinoleico via esterificação, visando a síntese de oligoésteres com diferentes anidridos, para a posterior utilização como plastificantes oligoméricos de PHBV.

### **2.2 Objetivos específicos**

Síntese do ácido ricinoleico a partir do óleo de rícino (OR).

Síntese do éster do ácido ricinoleico com dietilenoglicol - DEG (ARDEG)

Avaliar as melhores condições para a reação de transesterificação do óleo de rícino com DEG (ORDEG).

Caracterização qualitativa e quantitativa dos derivados por determinação do índice de iodo, índice de acidez, e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , cromatografia de permeação em gel (GPC),

Sintetizar poliésteres a partir dos ésteres (ORDEG e ARDEG) com os anidridos succínico ou ftálico.

Caracterizar os poliésteres por: espectroscopia na região do infravermelho (IVTF), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Produção de filmes de PHBV utilizando os poliésteres oligoméricos como plastificantes.

Avaliação dos filmes por IVTF, DSC, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de tração.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Utilização de óleos vegetais em síntese

Os óleos vegetais são materiais com um grande campo de utilização, como nas indústrias alimentícia, farmacêutica, de combustíveis (biodiesel) e agroindústria (SHARMA, V. et al, 2006). Através de modificações, a gama de utilização se expande, chegando a ter aplicações em matrizes e em materiais poliméricos de diversos tipos.

Uma das características marcantes dos óleos vegetais é a sua estrutura química, que possui vários pontos de reação em distintos pontos na cadeia. Essas diferenças podem conferir características distintas como fluidez por exemplo. Esses pontos de reação podem favorecer a transformação química dos óleos para a preparação de novos materiais poliméricos (ESPINOSA, 2011) com aplicações versáteis. Sob esse aspecto, pode-se citar a aplicação como ingrediente em tintas e revestimentos (OGUNNIYI, et al 2006).

Na Tabela 1 estão dispostas as frações de ácidos graxos distribuídas em quatro tipos de óleos vegetais comumente utilizados, indicando a diferença de composição de cada um.

Tabela 1. Proporção de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais (KEERA, et al, 2018; NEPA, 2011; ALBUQUERQUE, G. 2006).

<i>OLEO VEGETAL</i> COMPOSIÇÃO	<i>Canola*</i>	<i>Milho*</i>	<i>Soja*</i>	<i>Rícino*</i>
Aracídico (C 20:0)	1,2	0,5	-----	0,5
Esteárico (C 18:0)	3,0	2,5	4,0	0,15
Linoleico (C 18:2)	2 5,7	55,0	53,0	4,21
Linolênico (C 18:3)	13	0,5	7,0	0,91
Oleico (C 18:1)	50	29,0	24,5	3,53
Palmitico (C 16:0)	6,5	12,5	11,5	0,92
Palmitolênico (C 16:1)	0,6	-----	-----	-----
Ricinoleico (C 18:1)	-----	-----	-----	89,27

\*proporções aproximadas, levando em consideração as menores proporções de materiais contidos nos óleos.

Dos dados apresentados na Tabela 1, pode-se dar maior enfoque ao óleo de rícino, pois sua composição chega a quase 90% de um único ácido graxo: o ricinoleico, cujas características de composição o fazem mais puro quando comparado aos outros tipos de óleos comumente utilizados em modificações químicas. Também,

pode ser destacado que a produção mundial desse óleo chega a se igualar a outros óleos vegetais, o que favorece ainda mais a sua utilização.

A maior proporção de um ácido graxo em uma composição favorece a formação de um éster de ácido graxo mais puro. Além disso, no caso da síntese do ácido ricinoleico a partir do óleo de rícino, a conversão de reação é consideravelmente maior quando comparado, por exemplo, ao mesmo tipo de reação em óleo de soja, na síntese do ácido linoleico.

O óleo de rícino, comumente chamado de óleo de mamona, é proveniente da semente da planta *Ricinus communis* L, que faz parte da família das *Euphorbiaceae*. Na Inglaterra e nos Estados Unidos ela é mais conhecida como "castor bean" ou "castor seed". Na sua composição, o óleo representa cerca de 48% do peso da semente da mamona. Dentro da composição da semente ainda pode-se encontrar uma quantidade de água (5,5%), proteínas (17,9%), carboidratos (13%), fibras (12,5%) e cinzas (2%) (SCHNEIDER, 2003).

Possui coloração amarelada, alta viscosidade, sabor característico e não é volátil. É um óleo que não rancifica facilmente, sendo o estoque do material feito de forma mais facilitada quando comparado aos outros óleos. É cultivado em grande escala em 43 países e em 30 deles em escala comercial. A produção mundial média das sementes de mamona chegou a 1.9 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2012), sendo que 90% dessa produção é obtida nos países de Índia, China e Brasil devido as características climáticas favoráveis (KARMAKAR, 2018).

O óleo é extraído da semente ou da baga por prensagem, a frio ou a quente, ou por extração com solvente (SCHNEIDER, 2003). A semente passa por processo de pré-limpeza, e posterior prensagem e degomagem. A degomagem é feita com vapor de água, o que acaba elevando consideravelmente a umidade do material. Esse material é filtrado e centrifugado para a obtenção da borra da degomagem. Nesta borra, é feita a extração do óleo a frio empregando solvente e o restante do material já seco, vira o farelo.

O solvente mais utilizado na extração do óleo é o hexano, pois consegue fazer a extração dissolvendo com facilidade o óleo sem comprometer com outras partes da composição deste. Na indústria, o método mais utilizado para extração do óleo é por prensagem a quente das sementes, obtendo-se um óleo límpido com teor máximo de 1% de acidez e 0,5% de impurezas e umidade pós refino (OGUNNIYI, 2006).

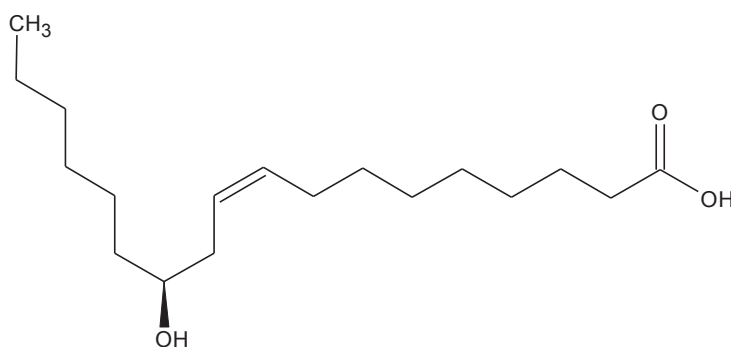
As aplicações do óleo *in natura* são inúmeras. Ele pode ser usado na fabricação de tintas e isolantes, serve como lubrificante na aeronáutica, como base na manufatura de cosméticos e na área farmacêutica, comumente utilizado como laxante. Também é empregado em vários processos industriais, como a fabricação de

corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes, base para fungicidas e inseticidas, tintas de impressão e vernizes, e nylon (OGUNNIYI, 2006).

A química do óleo de rícino está centrada no ácido ricinoleico (

Figura 3), em que três pontos são destacados: grupo carboxílico que pode gerar diferentes ésteres através de uma esterificação, a insaturação presente no carbono 9 que pode ser rompida por diferentes métodos como por exemplo oxidação ou epoxidação e, por fim, o grupamento hidroxila localizado no carbono 12, que pode ser removido, acetilado, polimerizado ou alcoilado (SILVA, 2014; CÉSAR, et al. 2010).

Figura 3. Estrutura do ácido ricinoleico

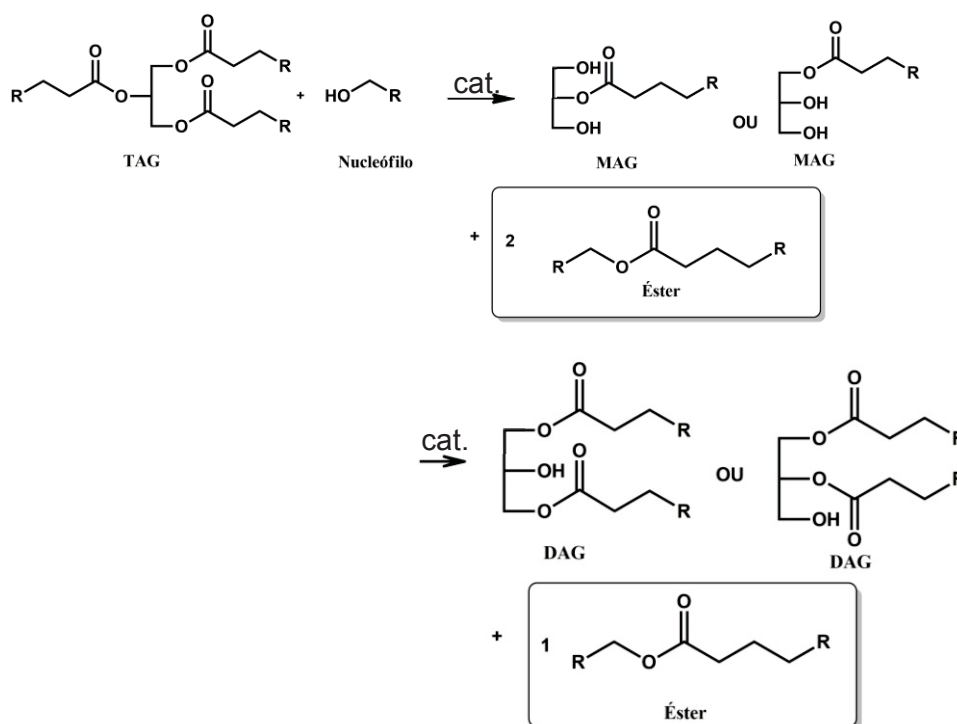


Fonte: A autora (2019).

### 3.2 Reações de transesterificação de óleos vegetais

As reações de transesterificação em óleos vegetais podem levar ao produto principal (éster) e alguns subprodutos (FREGOLENTE, et al, 2009). A fração de triacilglicerol (TAG) pode ser completamente convertida em ésteres. Porém, devido às diferentes proporções de ácidos graxos, produtos com misturas são formados. Um dos subprodutos desta reação é o diacilglicerol (DAG), que é proveniente da reação entre uma das cadeias de ácido graxo do triacilglicerol, formando apenas uma cadeia de éster. O outro subproduto da reação pode ser o monoacilglicerol (MAG), que é obtido pela reação de duas das pontas (cadeias de ácido graxo) do triacilglicerol, com produto de duas cadeias de ésteres para um MAG. Além disso, pode haver TAG sem reagir no meio. Os exemplos desses produtos de reação estão expostos na Figura 4.

Figura 4. Possíveis produtos da reação de transesterificação de um triacilglicerol.



Fonte: A autora (2020)

Essas reações podem ser catalisadas em meio ácido, básico e, também por enzimas, em meio homogêneo ou heterogêneo. Na catálise enzimática são empregadas lipases, as quais apresentam especificidades como a enantiosseletividade. Contudo a aplicabilidade deste método é limitada devido ao alto custo (AMINI, et al; 2017) e longos tempos de reação (GARCIA, 2006).

A catálise ácida heterogênea é utilizada por ser possível o uso na esterificação de ácidos graxos livres bem como a transesterificação de triacilgliceróis simultaneamente (SILVA, 2014), além da possibilidade de separação do catalisador que pode ser reutilizado após reativação. Já a catálise ácida homogênea tem grande vantagem sobre a alcalina por ser a melhor alternativa quando o óleo utilizado como matéria-prima possui alta concentração de ácidos graxos livres.

Alguns trabalhos também reportam a utilização de catalisadores básicos heterogêneos na produção biodiesel à base de óleos vegetais. Dentre os mais utilizados estão os óxidos de metais alcalinos terrosos, como por exemplo, o óxido de cálcio (CaO) (MARINKOVIĆ, et al, 2015) que pode ser citado pelo baixo custo econômico (ZABETI, et al, 2009).

Um trabalho sobre catálise básica com hidróxido de potássio (KOH) é o de Keera, et al, de 2018, que mostra a reação de transesterificação do óleo de rícino, utilizando metanol como agente nucleofílico variando tempo, temperatura e proporções

de álcool/óleo. Na condição reacional de 9:1, 60°C, 30 min e 1% catalisador, foi obtido a conversão de 95% biodiesel.

O catalisador básico KOH é um dos mais utilizados para este tipo de reação, sendo outro exemplo desse uso é o trabalho de Abdullah, et al, (2012) , em que foi realizado um estudo analisando a conversão de óleo de palma em ésteres utilizando o catalisador básico KOH e metanol. A transesterificação foi realizada por variação da quantidade de catalisador KOH (0,5-2,5% em massa) a 60 ° C e velocidade de agitação de 300 rpm durante 1 h. A concentração ótima para transesterificação foi de 1,5% (m/m) de KOH. O rendimento da produção de biodiesel foi de 93%, a densidade e a viscosidade foram 0,864 g mL<sup>-1</sup> e 12,8 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente. Na Tabela 2, estão resumidos os resultados de alguns autores sobre as reações de transesterificação de óleos vegetais utilizando diferentes tipos de catálise.

Uma forma de utilizar catalisadores homogêneos ou heterogêneos com eficiência é utilizar planejamentos fatoriais estatísticos, que conseguem levar a uma otimização e melhor interação entre as variáveis. Esse tipo de otimização é muito importante em laboratórios devido ao menor número de reações necessárias com resposta igual ou melhor do que o caminho univariado mais longo (CUNICO et al, 2008).

Um trabalho que utiliza um tipo de planejamento estatístico, (o planejamento de Taguchi) para a transesterificação do óleo de rícino é o de Ramezani, et al (2010), em que foram utilizados 3 níveis e 4 variáveis chegando a 9 experimentos. Os parâmetros utilizados foram temperatura de reação, velocidade de agitação, razão molar de metanol:óleo e a concentração do catalisador. Um dos requisitos explicitados pelos autores em relação ao método foi a pesquisa prévia sobre as variáveis, ou seja, verificação na literatura sobre condições reacionais para cada parâmetro. Os resultados das 9 reações, por cromatografia em fase gasosa, foram analisados pelo software *Win Robust Software*, em que foi observado que dois dos parâmetros puderam ser otimizados. A partir desses resultados foi proposto um modelo cinético que resulta em uma equação para a taxa inicial de reação de transesterificação, chegando a até 87% de rendimento.

Tabela 2. Quadro resumo de diferentes métodos para a produção de ésteres de ácidos graxos. .

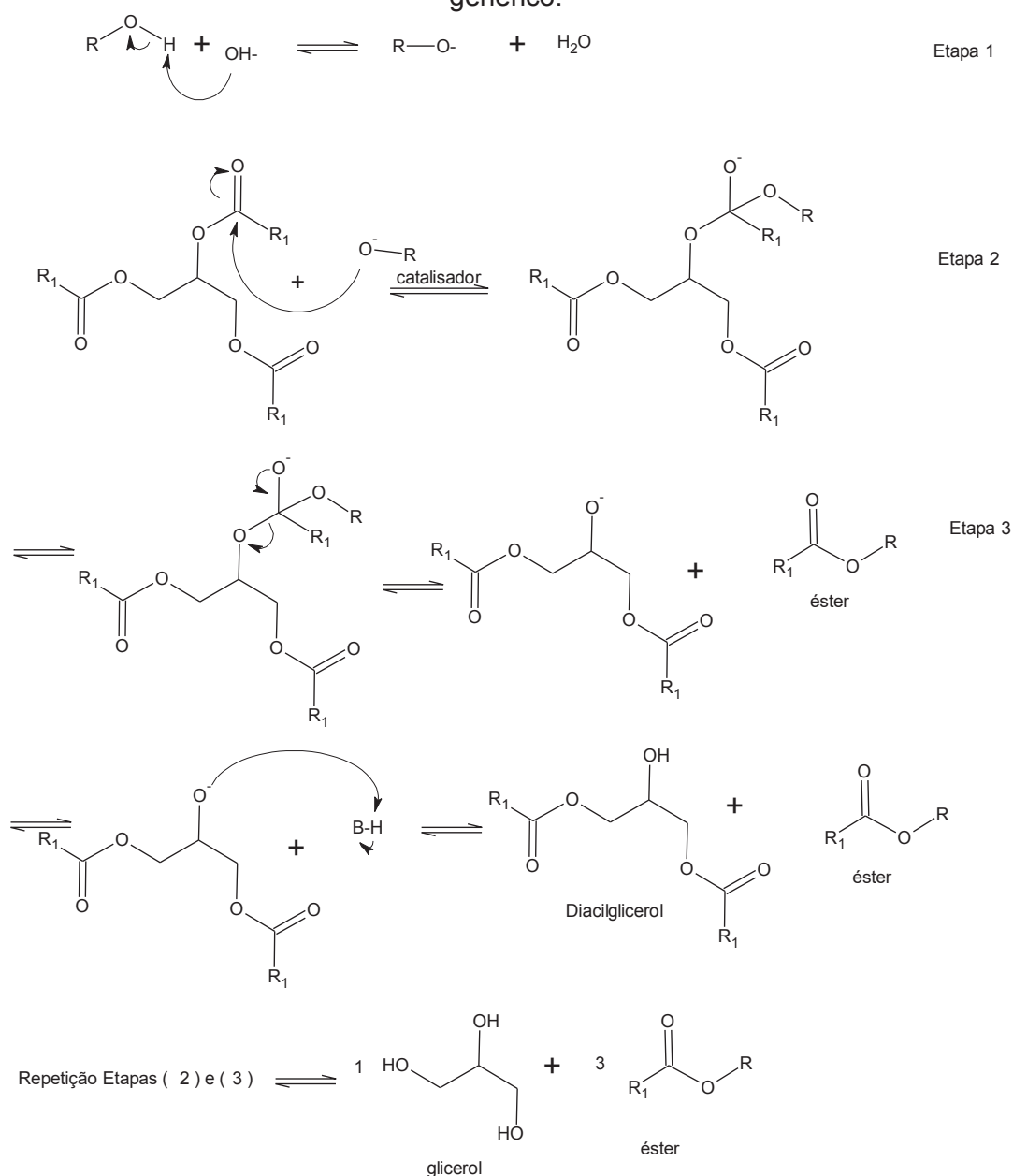
Autores	Óleo vegetal/Ácido graxo	Tipo de catálise	Alcool	Temperatura (°C)	Tempo de reação	Catalisador Concentração (m/m). Natureza.	Rendimento (%)
Abdullah, et al, (2012)	Óleo de palma	Básica	Homogênea	60	1h	0,5-2,5 %. KOH	93
Baskar, et al (2015)	Óleo de soja	Básica	Heterogênea	55	50 min	12%. ZnO	97,71
Bhangu, et al (2017)	Óleo de canola	-	Enzimática	25	1,5 h	0,23%. Lipase <i>Candida rugosa</i>	- *
Gui,X; et al,(2015)	Óleo de algodão	Básica	Heterogênea	65	3h	MgO-KOH	100
Keera, et al (2018)	Óleo de rícino	Básica	Homogênea	60	0,5 h	KOH	95
Manríquez-Ramírez, et al (2013)	óleo de soja	básica	Heterogênea	60	1 h	MgO-CeO <sub>2</sub> MgO-NaOH MgO-KOH	56 78 100
Niu, et al (2018)	Ácido oleico	Ácida	Heterogênea	65	2 h	ácido sulfanílico/bambu	91
Rezende et al; (2005)	Óleo vegetal não especificado	Ácida	Heterogênea			Amberlyst-15® (40% de DVB e 4,4 mmol -SO <sub>3</sub> H.g <sup>-1</sup> )	72%
Wang, et al 2013	Óleo de fritura	Básica	Heterogênea	65	3h	6% Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> e CaO	87
* não encontrado							

Levando em consideração os tipos de catálise em diversos materiais graxos e seus respectivos rendimentos e tempos de reação, neste trabalho será utilizada a catálise básica homogênea, na tentativa da transesterificação do óleo de rícino com melhor taxa de conversão. O catalisador básico utilizado por Abdulla, et al (2012) e Keera, et al (2018) de hidróxido de potássio (KOH) será empregado, tendo em vista que, nos trabalhos, a conversão foi acima de 90% em tempo de reação relativamente baixo. Este catalisador também foi escolhido devido ao baixo custo.

Os passos para a reação de transesterificação, em catálise básica é descrito na Figura 5, em que foi utilizado um álcool genérico em reação com uma cadeia de triacilglicerol.



Figura 5. Rota reacional da reação de transesterificação do triacilglicerol com álcool genérico.



Fonte: A autora (adaptado de LATTMANN, B. H, 2018) (2020)

A reação de transesterificação ocorre primeiramente, pela formação do alcóxido na etapa 1 e a base,  $OH^-$ , protonada formando  $H_2O$ . O alcóxido formado então faz um ataque nucleofílico à carboxila mais sucessível ao ataque da cadeia do triacilglicerol. Após o ataque nucleofílico na etapa 2, o par de elétrons da dupla é deslocado e é formado um intermediário tetraédrico. Em seguida, o par de elétrons do oxigênio é deslocado, formando uma dupla ligação com o carbono, e ao mesmo tempo, ocorrendo uma cisão heterolítica entre o carbono e o oxigênio glicerídico, liberando um grupamento abandonador e formando-se uma molécula do éster. Por fim, o grupo abandonador formado, na forma de alcóóxido, tem seu  $O^-$  protonado, formando uma unidade de

diacilglicerol. Pode-se ocorrer novamente o ataque do alcóxido nas outras duas carboxilas, formando três moléculas de éster para uma de glicerol.

A reação de transesterificação do óleo de rícino tem uso potencial na síntese de polióis que podem ser utilizados em várias aplicações, como por exemplo, na síntese de adesivos uretânicos (SILVA, 2014).

### 3.3 Método de Taguchi: planejamento estatístico robusto não fatorial

O método de Taguchi foi criado por Genichi Taguchi, um engenheiro e estatístico logo após a segunda guerra mundial e, conforme os anos se passaram, ele foi aprimorado cada vez mais. Pode ser chamado também de design robusto. Ele foi proposto de forma a diminuir o número de experimentos em processos que consistiam em muitas variáveis, o que, em um planejamento fatorial tradicional levava a um número muito alto de experimentos (SABARISH, 2019).

O método de Taguchi usa um método chamado de arranjo ortogonal que, através de bases bem definidas de variáveis (com busca na literatura) é possível, através de um arranjo de níveis e variáveis, a obtenção da informação completa de como cada variável em cada nível, afeta a performance (resultado) (SILVA, 2015).

Um dos arranjos mais comuns é o L9, em que são estudadas 4 variáveis com 3 grupos de valores (níveis). Com essa matriz, é assumido que não existe interação entre dois fatores, porém, um tipo de interação comum que pode ser encontrado, é a das propriedades com a temperatura. O esquema do arranjo ortogonal para L9 pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Arranjo ortogonal L9 segundo método de Taguchi

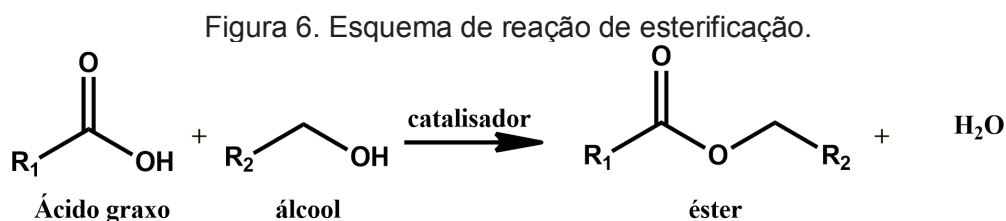
L9 (3 <sup>4</sup> ) arranjo ortogonal					
	Variável independente				Performance – Valor de parâmetro
Experimento	Variável 1	Variável 2	Variável 3	Variável 4	
1	1	1	1	1	P1
2	1	2	2	2	P2
3	1	3	3	3	P3
4	2	1	2	3	P4
5	2	2	3	1	P5
6	2	3	1	2	P6
7	3	1	3	2	P7
8	3	2	1	3	P8
9	3	3	2	1	P9

Fonte: (<http://engineering.umass.edu/>, 2019)

Esse método é muito interessante para utilização em análise de experimentos com muitas variáveis, porque além de diminuir o número de ensaios (81 em um fatorial), para 9, reduzindo, por consequência o tempo de produção de resultados, também reduz significativamente o custo, tempo e ainda consegue trazer bons resultados (DARGAHI, 2012; NOORWALI, 2013). Além disso, diferente de um experimento tradicional fatorial, não é necessário a produção de pontos centrais, visto que o arranjo da matriz ortogonal, leva a uma soma zero de todas as variáveis em qualquer lado da matriz que for observado.

### 3.4 Esterificação de ácidos graxos

As reações de transesterificação realizadas diretamente a partir dos óleos vegetais levam, de certa forma, a um produto com rendimento baixo, o que acarreta no aumento do número de etapas reacionais elevando o custo de produção (MASRI, et al, 2020). Uma alternativa para a conversão de ácidos graxos em ésteres com um álcool de cadeia curta é a reação de esterificação, que pode ser realizada em catalisadores ácidos homo ou heterogêneos, levando a um rendimento maior (Figura 6) (LEÃO, 2009).



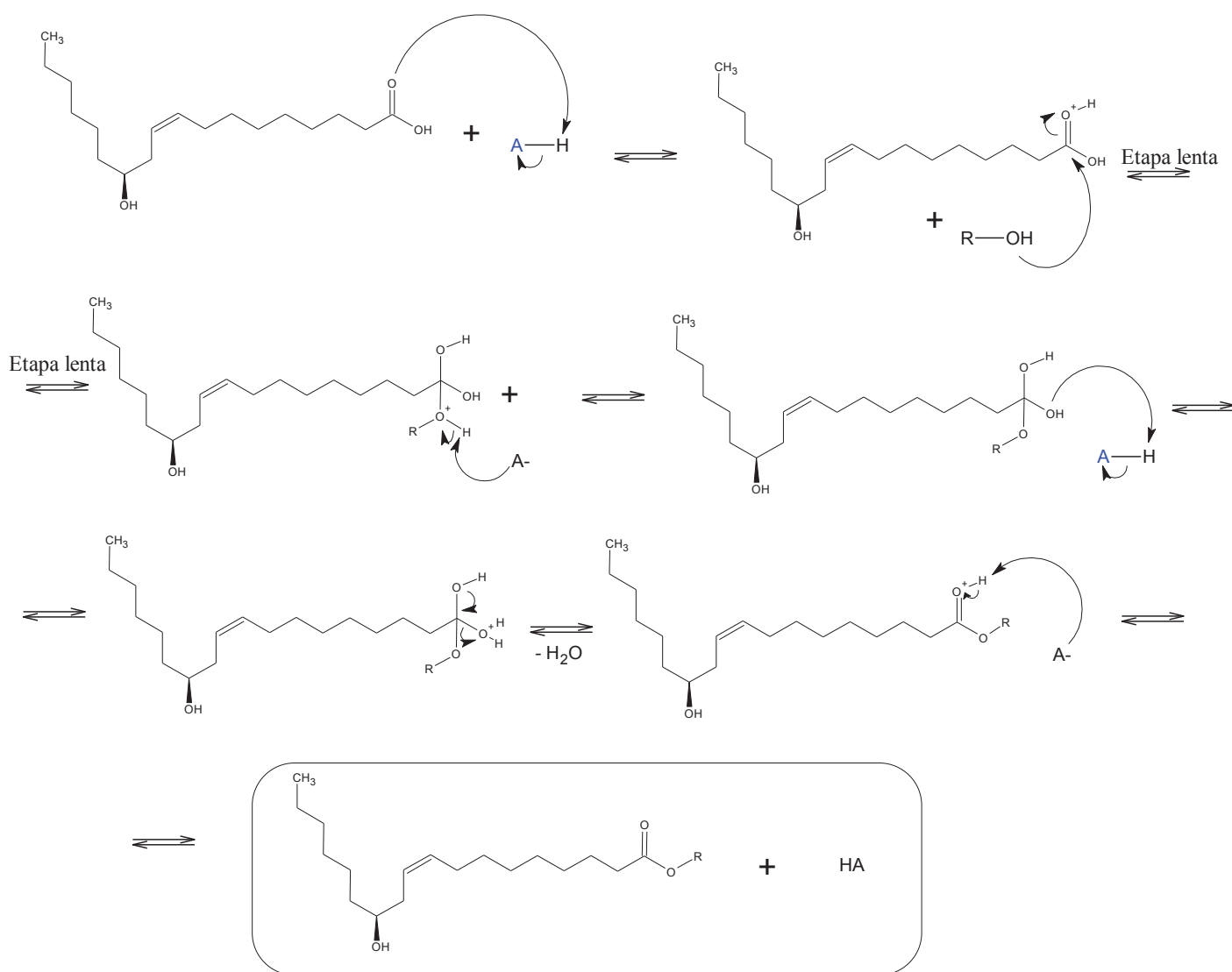
Fonte: HYKKERUD, et al (2016), adaptado.

A reação de esterificação é um processo reversível. Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção do sub-produto (água), ou utilizar um excesso de um dos reagentes (NEVES, 2008). As etapas de uma esterificação, em meio ácido estão, resumidamente, dispostas na Figura 7.

Um trabalho reportado na literatura que aborda a comparação de rendimento entre uma esterificação com e sem catalisador é o de Masri, et al, (2020) em que, através de um catalisador heterogêneo, um novo líquido iônico ácido dicatiônico [DABCODBS][CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> - DIL, e irradiação ultra-sônica (20kHz), com um transdutor em vários ciclos e, após a modificação da razão molar do metanol, porcentagem de catalisador, amplitude e temperatura, foi possível obter um alto rendimento de produto. Essas condições ainda foram otimizadas utilizando um planejamento de modelo quadrático de método de Box Behnken, em que foi possível chegar a um rendimento de 89% de conversão, comparado com 16% do mesmo método sem catalisador.

Outro trabalho que utiliza catalisador heterogêneo ácido é o de Hykkerud, et al, de 2016, que realiza a esterificação do ácido oleico com metanol, variando a proporção de álcool, catalisador Amberlyst-15, tempo e temperatura. Foi obtido um rendimento de 53% de conversão na proporção de 1:1 (ácido graxo:metanol) com 6 h de reação. O catalisador heterogêneo pode ser reutilizado, mas, com diminuição da sua atividade caso não seja reativado.

Figura 7. Rota reacional da reação de esterificação do ácido ricinoleico com álcool genérico e catalisada por ácido.



Fonte: A autora (SOLOMONS, 1996), adaptado (2020).

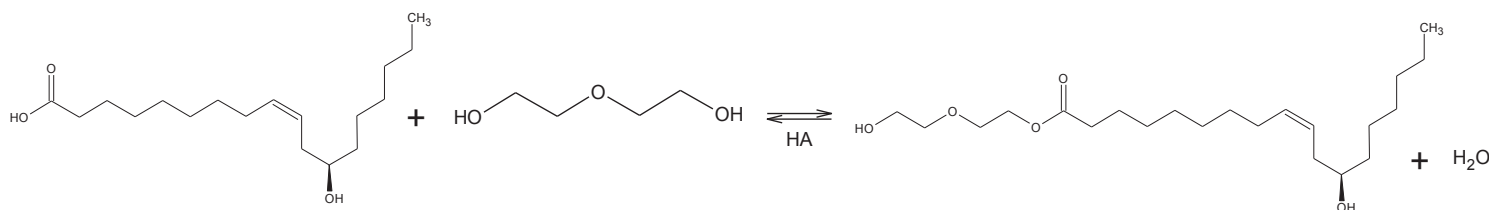
No mecanismo da reação de esterificação (Figura 8), ocorre primeiramente a protonação do oxigênio da carboxila por um ácido de Brønsted. Em seguida, essa carboxila com carga positiva fica mais sucessível ao ataque nucleofílico pelo O da

hidroxila do álcool. É formado um intermediário tetraédrico, que posteriormente sofre uma cisão heterolítica liberando uma molécula de água. Por fim, a carboxila é desprotonada formando o éster e reestabelecendo o ácido.

Por fim, outro trabalho que utiliza o Amberlyst 15 como catalisador ácido é o de Boz, et al, de 2015, com a reação de esterificação entre metanol e óleo proveniente de descarte (*waste cooking oil*). As reações foram realizadas em refluxo, em altas razões molares (6:1- a 15:1), em temperaturas de 25 a 65°C, chegando até 72h. O uso de catalisador ativado previamente em temperatura de 280°C indicou um rendimento de 78%, indicando que a ativação do Amberlyst-15 potencializa ainda mais a sua ação catalisadora.

Sendo assim, a utilização de um catalisador ácido heterogêneo (como por exemplo, o Amberlyst-15) é uma boa alternativa para esterificação do ácido ricinoleico (Figura 8), levando em consideração sua alta fração no óleo de rícino (89%) e ainda, realizando a prévia ativação do Amberlyst-15, de acordo com o trabalho de Silva, A. de 2014.

Figura 8. Reação de esterificação de ácido ricinoleico com dietilenoglicol em meio ácido.



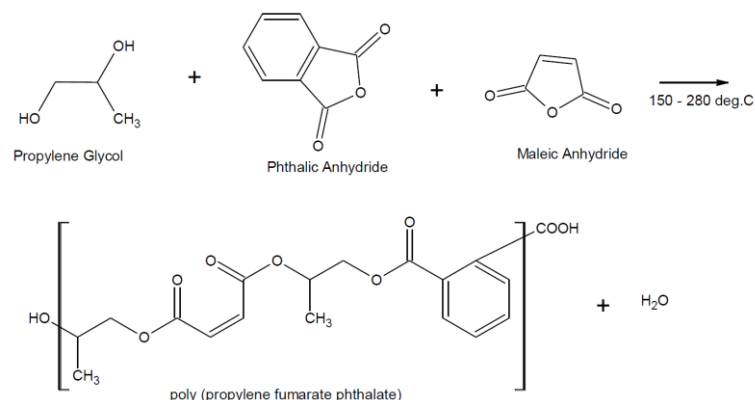
Fonte: A autora (2020).

### 3.5 Reações de polimerização de óleos vegetais (modificados ou não) com anidridos para a obtenção de poliésteres

O anidrido ftálico já vem sendo utilizado na síntese de poliésteres em reações de policondensação utilizando glicerol. Esse material sintetizado é proveniente de rotas já utilizadas para produção de biodiesel, diminuindo custo e aumentando viabilidade. Dentre os materiais produzidos estão os PBT (poli tereftalato de butileno), PET (poli tereftalato de etileno), amplamente utilizados na indústria.

O anidrido maleico também foi encontrado na literatura como um insumo na reação de policondensação utilizado com o propileno glicol em conjunto com o anidrido ftálico (Figura 9), na formação do UPR [poli (ftalato fumarato de propileno)] (SIMPSON, 2010).

Figura 9. Reação de polimerização do propilenoglicol e anidrido ftálico com anidrido maleico para a formação do UPR.



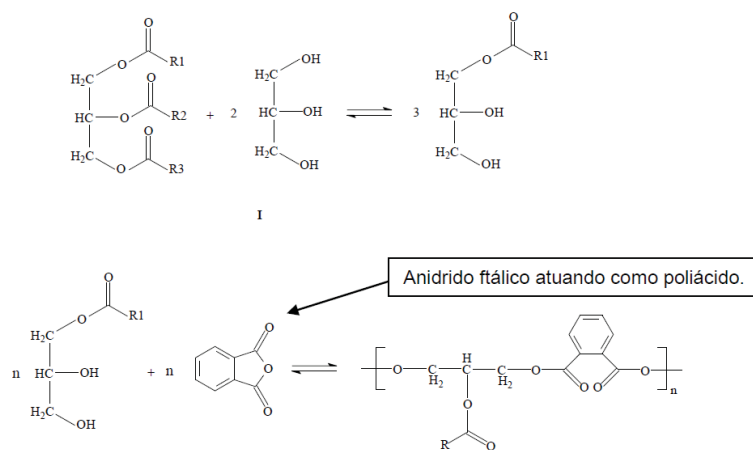
Fonte: Simpson, 2010

No trabalho de Sathiskumar, 2011, foi feita a reação do óleo de rícino utilizando reação de condensação livre de catalisador entre ácido sebáico e ácido cítrico e óleo de rícino com D-manitol na perspectiva de produzir um novo poliéster com características biodegradáveis. Os polímeros foram sintetizados pela variação da razão molar de todos os monômeros para estudar o efeito de cada monômero nas propriedades. Os polímeros sintetizados tiveram características de alta flexibilidade. Os polímeros também exibiram uma degradação rápida padrão em condições fisiológicas.

Em outro trabalho (HAIM-ZADA, M. *et al.*, 2017) também foi utilizado o ácido sebáico para síntese de um novo poliéster com ácido ricinoleico. O polímero proveniente do anidrido foi sintetizado com estrutura alternada de éster-anidrido estável a 25 ° C por mais de 18 meses. O polímero foi sintetizado usando ácido ricinoleico com e PSA (poli ácido sebáico) a temperatura a 120 °C. A esta temperatura, a mistura reacional foi agitada durante 2 h sob atmosfera de nitrogênio para produzir os oligômeros de RA-AS. Cerca de 30% de ácido ricinoleico do meio reacional fica sem reagir ao final da reação. Grupos terminais de ácido carboxílico foram ativados pela dissolução do pré-polímero obtido em anidrido acético (1: 5 m/v) a 140 durante 30 min. Anidrido acético foi completamente evaporado sob vácuo e o resíduo foi polimerizado por 4 horas a 140 sob vácuo (10-15 m bar) para produzir poli (RA-SA).

Outro exemplo de material sintetizado foi descrito por SUAREZ, 2007, em que a reação de condensação usando derivados de óleos foi conduzida, com a liberação de molécula com baixa massa molar: as resinas alquídicas. Elas foram obtidas em duas etapas: a primeira a reação de transesterificação e, na segunda etapa, a reação de policondensação entre poliálcoois e os ácidos graxos insaturados (Figura 10).

Figura 10. Reação entre derivado transesterificado e anidrido ftálico.



Fonte: Suarez, et al, 2007.

### 3.6 Polímeros a partir de óleo de rícino e uso dos derivados na tecnologia de polímeros

Como já comentado anteriormente, a utilização de óleos vegetais modificados na síntese de diferentes polímeros é uma realidade e, nos dias de hoje, uma necessidade, tendo em vista que os recursos petrolíferos estão diminuindo gradativamente (SANTANA, et al, 2010).

Os polímeros, ao longo dos tempos, vêm substituindo materiais tradicionais como metais, vidro e madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilísticas, eletroeletrônica e da construção civil (RABELLO, 2000).

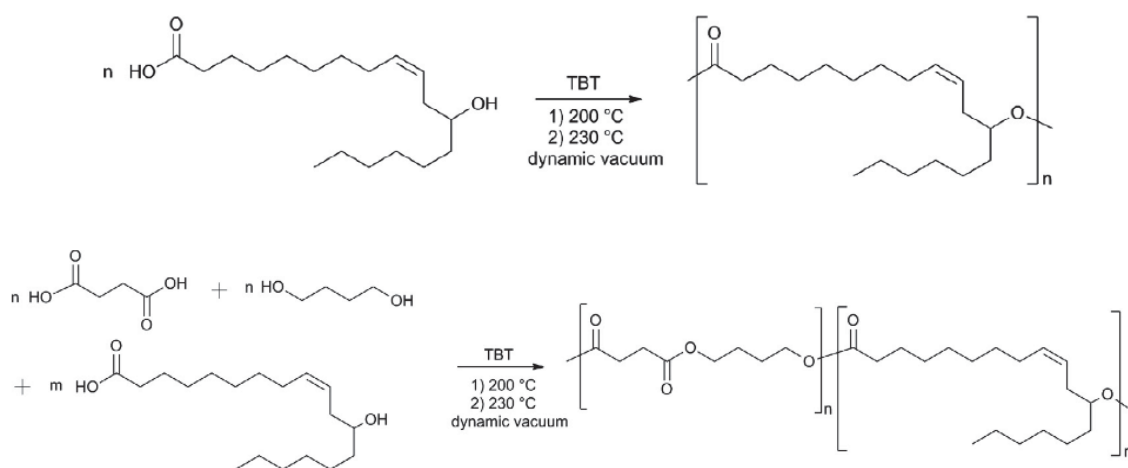
A ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) ou pela modificação de polímeros já existentes. Neste último caso, tem-se como exemplo os copolímeros, as misturas poliméricas (blendas), os compósitos e, principalmente o uso de aditivos (Rabello, 2000). Estes alteram as propriedades específicas do material, tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade (RODOLFO et al., 2006).

Pode-se dizer que todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja no momento da síntese, durante o processamento ou em etapa anterior (etapa de mistura). Dentre os aditivos mais empregados, os plastificantes merecem destaque considerando que os mesmos podem ser adicionados em maiores quantidades para que se obtenha um efeito adequado. Várias classes de polímeros recebem plastificantes já que estes devem promover maior flexibilidade à cadeia polimérica, dentre os quais se destacam o PVC e borrachas diênicas. Vários polímeros naturais, como o amido e a quitosana, também recebem plastificantes para melhorar a processabilidade.

Um trabalho de 2014 também busca a síntese de poliésteres, para utilização visando a atividade antibacteriana: a partir de ácido ricinoleico e ácido 10-undecenóico,

ambos derivados do óleo de rícino (TOTARO, et al, 2014). Primeiro, foi sintetizado um homopolímero insaturado derivado da reação de policondensação de ácido ricinoleico e seus copolímeros com poli(succinato de butileno), com alta atividade biocida contra o *Staphylococcus aureus*. Além disso, um poliéster alifático poli (succinato de hexametileno), foi modificado nas extremidades da cadeia com a presença de unidades insaturadas de 10-undecenoato. Para ambas as sínteses, temperaturas elevadas (acima de 200°C) foram utilizadas, com catalisador tetrabutóxido de titânio (TBT) (Figura 11). As massas molares foram determinadas por GPC. A Tg do poliéster poli(ácido ricinoleico) sintetizado foi de -67°C, atribuído ao tamanho das unidades metilênicas (-CH<sub>2</sub>-). Os poliésteres indicaram valores de Tg entre -34 e -54°C.

Figura 11. Esquema reacional dos poliésteres sintetizados por Totaro, et al (2014).



Fonte: Totaro, et al, 2014.

Além desses materiais, inúmeros outros trabalhos ilustram a utilização de polióis e derivados de OR com diversas aplicações, por exemplo, na síntese de espumas uretânicas a partir de derivados de óleo (IONESCU, et al, 2016), ou na produção de adesivos para madeira de poliuretano formulados com polióis à base de óleo de rícino (MOGHADAM, et al ,2016).

Levando em consideração trabalhos já realizados, é observado que a síntese de poliésteres, a partir do óleo de rícino *in natura* ou do ácido ricinoleico, já foi testada em algumas metodologias. A modificação do óleo por outras rotas sintéticas (esterificação/transesterificação com DEG) e posterior utilização na síntese de poliésteres ainda não foi apresentada ou discutida na literatura, e tem grande potencial para estudo. Sendo assim, neste trabalho serão estudadas as rotas sintéticas ideais para síntese de derivados do óleo de rícino, para posterior síntese de novos poliésteres.

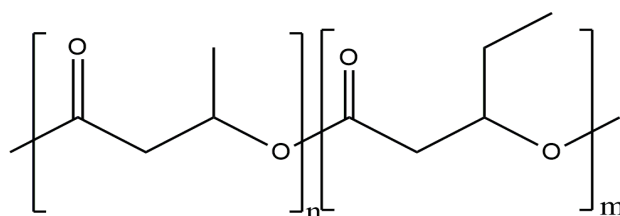


### 3.7 Propriedades e características do PHBV [poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato)]

A classe dos polímeros poliésteres biodegradáveis se sobressai pela propriedade de servirem como fonte de carbono e de nutrientes para microorganismos do solo. Estes materiais, porém, são de difícil processabilidade e possuem a desvantagem de produzirem filmes pouco resistentes e muito quebradiços. Devido a este inconveniente, estes polímeros são fortes candidatos à composição com plastificantes. Como exemplo destes polímeros, podem ser citados os poli(hidroxiálcanoatos), a policaprolactona, o poli(ácido láctico) ou polilactídeo e o poli(ácido glicólico). Dentre eles, é necessário destacar alguns PHAs, o poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) - PHBV, que são atóxicos e biocompatíveis, assim como seus produtos de degradação (AMASS, 1998), sendo o PHBV, o objeto de estudo do presente trabalho.

O PHBV, poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (Figura 12) é um polímero biodegradável da classe dos polihidroxiálcanoatos, PHAs, estes que são obtidos naturalmente por um amplo número de bactérias pela fermentação de açúcares e lipídeos (ZHAO, X. et al, 2019). Os grupamentos laterais dos PHAs podem ser variados, por exemplo o R= -CH<sub>3</sub>, sendo esse monômero o 3-hidroxibutirato), ou também o R= -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, o 3-hidroxivalerato (URTUVIA et al., 2014).

Figura 12. Estrutura da unidade repetitiva do PHBV.



Fonte: A autora (2020).

A alta cristalinidade dos PHAs faz com que os seus filmes sejam bastante quebradiços. Sua baixa resistência ao impacto tem dificultado bastante sua utilização. Por outro lado, os copolímeros do PHB possuem melhores propriedades mecânicas, sendo um deles o PHBV, que apresenta uma melhoria na ductibilidade e na resistência ao impacto, tornando o polímero mais interessante do ponto de vista de aplicação comercial (CHOI, 2004), como em embalagens (REQUENA, 2017).

Uma opção de melhoramento das propriedades do PHBV é a produção de blendas com materiais como por exemplo o [poli(succinato de butileno)], ou o PBAT [poli(adipato-co-tereftalato de butileno)] ou a borracha natural (NR). A produção de blendas de PHBV com borracha natural pode levar a melhoria na tenacidade (ZHAO, X. et al, 2019), porém, pode acabar diminuindo a resistência à tração do material.

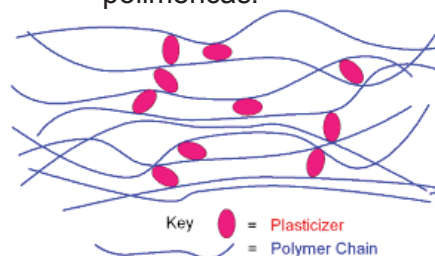
A utilização de plastificantes também é uma opção para o melhoramento das propriedades do PHBV. Entre os possíveis plastificantes, a adição de óleo de semente de algodão epoxidado melhora as propriedades mecânicas e de biodegradação do polímero. No trabalho de Brunel, D.G de 2014, foram adicionadas as proporções de 5, 7 e 10% do óleo de algodão epoxidado além de um agente nucleante ao PHBV. As amostras extrusadas do polímero plastificado foram analisadas por DSC, em que apenas a Tg teve um abaixamento significativo, indicando uma compatibilidade entre o material e a matriz, proporcionalmente ao aumento de aditivo.

### 3.8 Plastificantes

De um modo geral, plastificante é uma substância que, adicionada a um material polimérico, modifica importantes propriedades do mesmo (flexibilidade, processabilidade, maciez, fluidez, dentre outras) (ZAWADZKI, 1989), permitindo a adequação dos polímeros aos mais variados processos de moldagem, incluindo injeção, extrusão ou calandragem (RABELLO, 2000).

Existem alguns tipos de classificação de plastificantes, sendo que se pode destacar: os externos e os internos. Os plastificantes internos são aqueles em que ocorre uma copolimerização entre materiais de baixa massa molecular com algum polímero que necessite o abaixamento de sua Tg (KLÄHN, M; et al, 2019). Já um plastificante externo, não ocorre ligação química entre a estrutura de baixa massa molar adicionada ao polímero, ele se insere entre as cadeias poliméricas como indicado na Figura 13. O plastificante é adicionado em proporções variadas aos materiais poliméricos, sem fazer uma ligação química, ele aumenta a separação entre as cadeias, deixando o material mais flexível.

Figura 13. Representação ilustrativa da presença de plastificante entre as cadeias poliméricas.



Fonte: GCSE Chemistry, 2015.

A eficiência de um plastificante pode ser verificada pelo poder do aditivo em abaixar a temperatura de transição vítrea do polímero (Tg). Além disso, o plastificante pode conseguir aumentar a resistência à ruptura do polímero no ensaio mecânico e, também, possibilitar a modificação de outras propriedades (AVOLIO, R. et al, 2015). Materiais com massa molar baixa como por exemplo monômeros e oligômeros vêm

sendo estudados como possíveis plastificantes, porém, dependendo da fonte desses materiais, pode ocorrer facilmente uma separação de fase na matriz polimérica (AVOLIO, R. et al, 2015).

Um trabalho de Martin, O; et al, (2001) citado em Rasal, R; et al, (2009) mostra a utilização de um oligômero de ácido láctico utilizado como plastificante para o poli (ácido láctico)-PLA que, em comparação com o plastificante de glicerol em mesmas proporções, teve um efeito plastificante maior, ou seja, atuou na modificação de propriedades mecânicas do PLA em menor quantidade do que um plastificante comum de glicerol.

A utilização de matrizes derivadas de óleos vegetais vem sendo estudada como possíveis plastificantes de polímeros, isso devido à maior tentativa de conscientização ambiental e humana, sendo dedicados cada vez mais estudos na produção de plastificantes ecológicos e substitutos aos comuns. Um plastificante utilizado atualmente e que seu uso vem sendo discutido é o dioctil ftalato (DOP), um plastificante que possui uma toxicidade alta (ZAWADZKI, 1989).

No trabalho de Ma, Y; et al, 2020, foi utilizado o cardanol (substância derivada do óleo de caju) que possui estrutura parecida com a do DOP para a síntese de novos polióis e ésteres para utilização como plastificantes para o PVC. O PVC plastificado foi analisado por DMA em comparação ao plastificado com DOP e, além de não haver separação de fase, o material à base de cardanol conseguiu diminuir a Tg ainda mais do que o DOP.

De acordo com diversos trabalhos, é possível a utilização de materiais derivados de óleos vegetais e, também, de oligômeros como possíveis aditivos poliméricos. Sendo assim, neste trabalho foi testada a produção de um poliéster oligomérico derivado de matrizes vegetais, a fim de utilizá-lo como um aditivo para o polímero PHBV para melhorar as propriedades de processamento do polímero-base.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais**

#### **4.1.1 Lista de reagentes**

Acetona P.A. Procedência: Biotec, Grau de pureza: 99,5%.

Ácido para toluenosulfônico – Procedência: Vetec.

Água destilada.

Amido. Procedência: Corn do Brasil.

Anidrido ftálico. Procedência: Vetec.

Anidrido acético. Procedência Reagen.

Anidrido maleico. Procedência Dinâmica. Pureza 99%. (Tratamento 3.2.1)

Anidrido succínico. Procedência Fluka. Pureza 97%. (Tratamento 3.2.2)

Bissulfito de sódio. Pureza 99,9%. Procedência: Dinâmica.

Carbonato de cálcio. Pureza 99,5%. Procedência Carlo Erba.

Carbonato de sódio. Pureza 99,5%. Procedência: Synth.

Clorofórmio. Procedência: Synth.

Clorofórmio deuterado. 0,1%CDCl<sub>3</sub>. Procedência: Sigma Aldrich.

Dietilenoglicol. Ponto de ebulição: 245°C, Procedência: Synth, Grau de pureza: 99,9%.

Diclorometano. Procedência: MERCK, 99,5% pureza.

Fenolftaleína – solução 10%etanólica. Procedência :Dinâmica

Hidróxido de potássio. Procedência: Neon Comercial LTDA.

Iodeto de potássio. Procedência Merk, 98%.

Nitrogênio gasoso. Procedência: White Martins.

Óleo de rícino. Procedência: Farmanilquima.

Octanoato de estanho. Procedência: Sigma Aldrich.

Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (Mn = 130.000 g mol<sup>-1</sup>, Biocycle® L 110, PHB INDUSTRIAL, Serrana, Brasil).

Sulfato de sódio anidro P.A. Procedência: Vetec, Grau de pureza: 99,0%.

Solução de Wijis. Procedência Synth.

Tetracloroetano. MM 167,8 g mol<sup>-1</sup>. Pureza 99,5%. Procedência Carlo Erba.

Tiosulfato de sódio, solução aquosa, 0,1M. Procedência: Sigma Aldrich.

A maioria dos materiais foram empregados sem tratamento prévio. Os que passaram por algum tratamento, serão descritos na sequência.

#### **4.1.2 Lista de equipamentos**

Agitador mecânico Fisaton, Modelo: 713.

Analizador térmico: calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Netzsch, modelo DSC 200F3 MAIA.

Balança analítica digital: Micronal, modelo B600.

Cromatógrafo- Waters in-line degasser AF, Waters 1515 Isocratic HPLC pump, Waters 2487 Dual  $\lambda$  absorbance detector, Waters 2414 refractive index detector. Coluna TSK e Stryragel 100 acopladas em série.

Difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, scan de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  e  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $60^\circ$ , radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), corrente de 40 mA e voltagem de 30 kV.

Espectrômetro na região do Infravermelho com transformada de Fourier: Bomem, Hartmann&Braun, modelo MB- serie (Michelson).

Espectrômetro de infravermelho com reflectância total atenuada (ATR) – Bruker, Alpha II.

Espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN: Bruker, 200MHz e 400MHz.

Máquina de ensaio universal INSTRON modelo 4467 com célula de carga de 1kN.

Estufa de aquecimento.

Evaporador rotatório: EL/30 Büchi.

Manta de aquecimento, Fisaton, Modelo 102.

Medidor de ponto de fusão TecnoPON PFM II.

Microscópio eletrônico de varredura: Baltec, modelo SDC 005 – Sputter Coater.

Microscópio eletrônico: Jeol, modelo JSM-6360LV.

Placa de aquecimento e agitação magnética, Fisaton.

## **4.2 Síntese e purificação de reagentes**

### **4.2.1 Síntese do anidrido maleico**

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, com um condensador acoplado na boca central e um termômetro, foram adicionados 100 g de ácido maleico e 100 mL de tetracloreto de carbono. O balão foi aquecido em banho de óleo e a destilação do tetracloreto de carbono começou na temperatura próxima a  $150^\circ\text{C}$ . Na temperatura de  $190^\circ\text{C}$ , o anidrido maleico começa a destilar (temperatura de  $195\text{--}197^\circ\text{C}$ ). O material foi recristalizado com clorofórmio para purificação. Os cristais foram lavados com clorofórmio em funil de Büchner (VOGEL, 1980).

### **4.2.2 Síntese do anidrido succínico**

Em um balão de 500 mL, equipado com um condensador de refluxo, com um tubo secador contendo sílica e algodão, foi adicionado 59 g de ácido succínico e 102 g de anidrido acético ( $V = 94,5 \text{ mL}$ ). Deixou-se em refluxo a mistura em banho-maria com agitação branda por 1 h até a obtenção de uma solução límpida. Por mais uma hora foi mantida a agitação e aquecimento para garantir a obtenção do material. Após isso, o produto foi mantido sob repouso até a formação de cristais de anidrido succínico. O

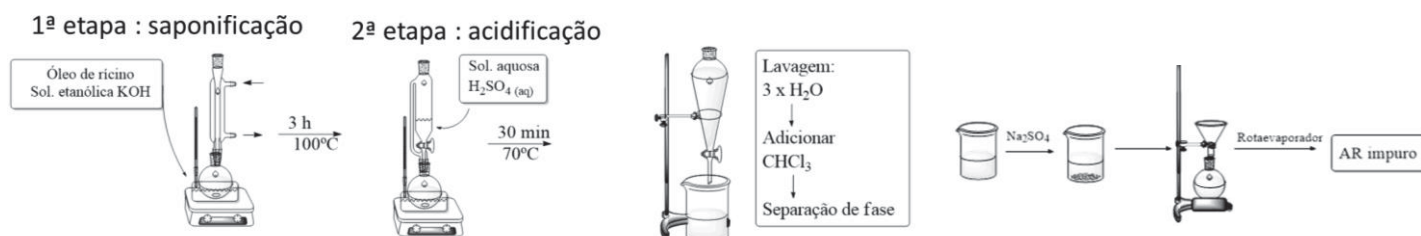
material final foi lavado com éter etílico durante filtração em funil de Büchner (VOGEL, 1980).

### 4.3 Síntese dos polióis derivados do óleo de rícino

#### 4.3.1 Síntese de ácido ricinoleico (AR)

O ácido ricinoleico (AR) foi preparado a partir da metodologia utilizada por Shombe, et al (2016) e Péres, et al (2014) com algumas adaptações. A reação a partir do óleo de rícino (OR) ocorre por saponificação seguida de acidificação (Figura 14). Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 25,0 g de óleo de rícino e uma solução etanólica de hidróxido de potássio contendo 6,00 g de KOH em 50,0 mL de etanol com condensador acoplado. A mistura foi mantida sob agitação e na temperatura de 100°C por 3 h. Em seguida, foi adicionada uma solução aquosa de ácido sulfúrico (150 mL H<sub>2</sub>O e 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e essa nova mistura foi mantida sob agitação mecânica a 70 ° C por 30 min. Após a obtenção de uma mistura com duas fases (fase aquosa e fase orgânica rica em AR e outros ácidos graxos, em menor quantidade), esta foi separada em funil de separação. A fase orgânica foi lavada três vezes com água destilada quente (50° C) para remover impurezas inorgânicas e glicerol. Finalmente, a fase orgânica foi tratada por dissolução dos ácidos graxos em clorofórmio, e secagem com agente dessecante seguido por filtração. O produto foi rotaevaporado para retirada do solvente.

Figura 14. Método da reação de síntese do AR.



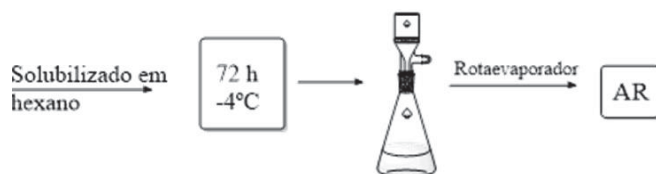
Fonte: A autora (2020).

#### 4.3.2 Clarificação do ácido ricinoleico

Para clarificação do produto e retirada de possíveis sub-produtos contaminantes, foi seguido a metodologia utilizada por Gulbekian e Skellon (2007). Foi realizada a mistura de produto e hexano na proporção (mássica) de 1:5. Essa mistura foi mantida no escuro na temperatura de -4°C por 72h. Após esse tempo, foi observado um sistema bifásico com um precipitado sólido. Após separação de fase e retirada do precipitado, o ácido ricinoleico foi solubilizado em clorofórmio e filtrado a vácuo em funil de vidro sinterizado para posterior rotaevaporação a 60°C.

Outra metodologia testada para clarificação foi a filtragem do material em funil de vidro sinterizado sob pressão negativa a fim de separar o precipitado (subproduto ácido 9,10 dihidroxi esteárico) diretamente sem a necessidade de solubilização do material ou rotaevaporação do solvente (Figura 15). O AR foi caracterizado via IVTF e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Figura 15. Método de clarificação do AR.

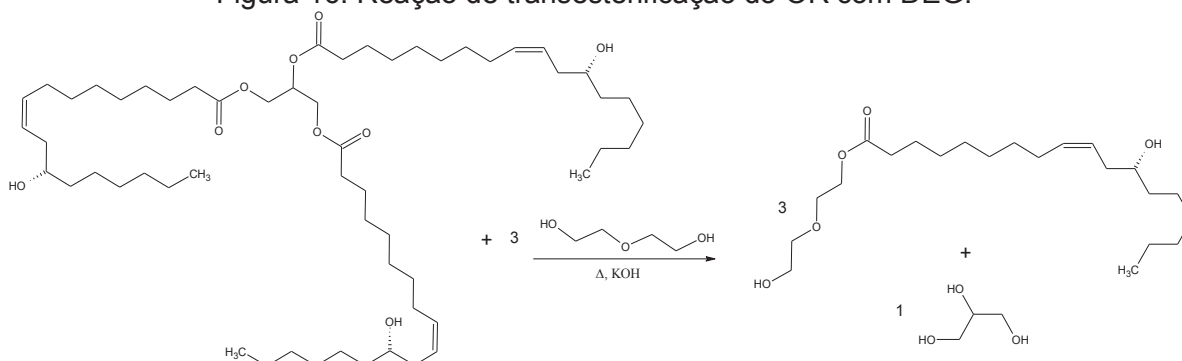


Fonte: A autora (2020).

#### 4.3.3 Reação de transesterificação do óleo de rícino empregando catálise homogênea em KOH

A reação entre a cadeia de triacilglicerol do OR foi realizada em presença de DEG em catálise básica homogênea de KOH. A reação está descrita na Figura 16.

Figura 16. Reação de transesterificação do OR com DEG.

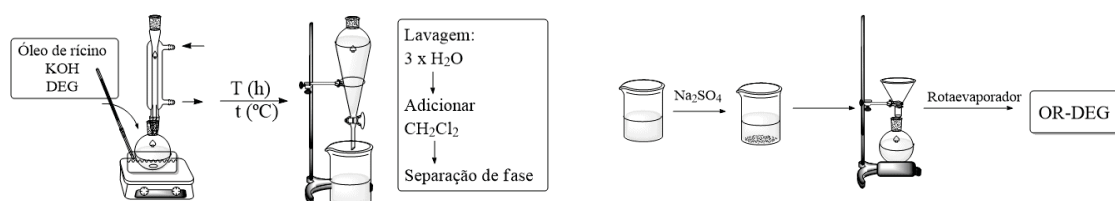


Fonte: A autora (2019).

Em balão provido de agitação magnética, foi adicionado o óleo de rícino e, posteriormente, a solução de KOH em dietilenoglicol (DEG) nas proporções apresentadas na Figura 17. Para essas reações, foi utilizando o planejamento estatístico de Taguchi, na qual através de apenas 9 reações, foi realizada a variação de 4 condições de reação em 3 níveis. A reação foi mantida por tempo e temperatura conforme os dados indicados na tabela. Ao final da reação, o produto foi lavado com água destilada e mantido em repouso por um período de 24h. A mistura foi separada e mais uma vez, lavada com água destilada. Igual quantidade de diclorometano foi adicionada à mistura. Com a separação de fases, a fase orgânica foi separada e seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente foi removido em rotaevaporador. Esse material foi caracterizado via IVTF, GPC e RMN.



Figura 17. Método de síntese do OR-DEG



Fonte: A autora (2020).

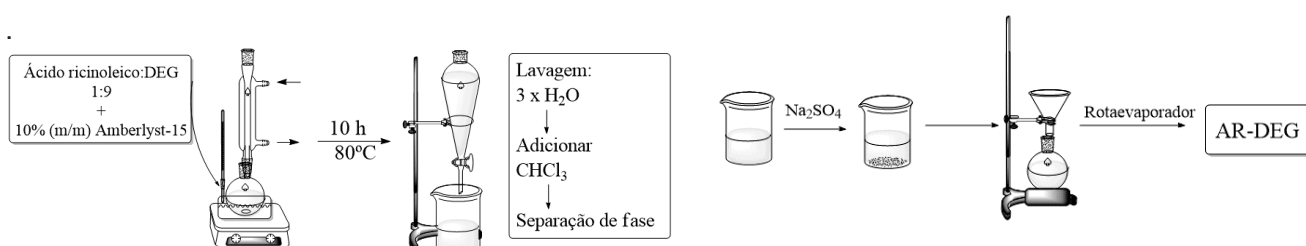
Tabela 4. Condições de reação via planejamento robusto de Taguchi com arranjo ortogonal utilizando DEG (L9).

Experimento	Relação DEG:óleo	Temperatura (°C)	Tempo (h)	KOH (%m/m)
1	3:1	150	2	0,1
2	3:1	175	4	0,3
3	3:1	200	5	0,5
4	6:1	150	4	0,5
5	6:1	175	5	0,1
6	6:1	200	2	0,3
7	9:1	150	5	0,3
8	9:1	175	2	0,5
9	9:1	200	4	0,1

#### 4.3.4 Reação de esterificação entre ácido ricinoleico e dietilenoglicol

A esterificação foi conduzida em um balão de 100 mL em um sistema aquecido por banho de vaselina, agitado magneticamente e com refluxo acoplado (Figura 18). O catalisador ácido Amberlyst-15 foi previamente lavado com solução 10% HCl para ativação e seco a 100 °C. A proporção de 10%  $m_{\text{cat}}/m_{\text{ácido ricinoleico}}$  foi utilizada. Na sequência, foi adicionado ácido ricinoleico e dietilenoglicol em proporção molar de 1:9. A reação foi realizada a 80 °C por 10 h. Após o tempo transcorrido, o produto foi colocado em um funil de separação e lavado com 3 alíquotas de água para extração do residual de álcool por partição. O produto de esterificação passou por nova extração com clorofórmio e, após separação, foi colocado em um rotaevaporador sob vácuo a 90 °C por 40 min para remoção do clorofórmio. Esse material foi caracterizado por índice de acidez, RMN e IVTF.

Figura 18. Método de síntese do ARDEG



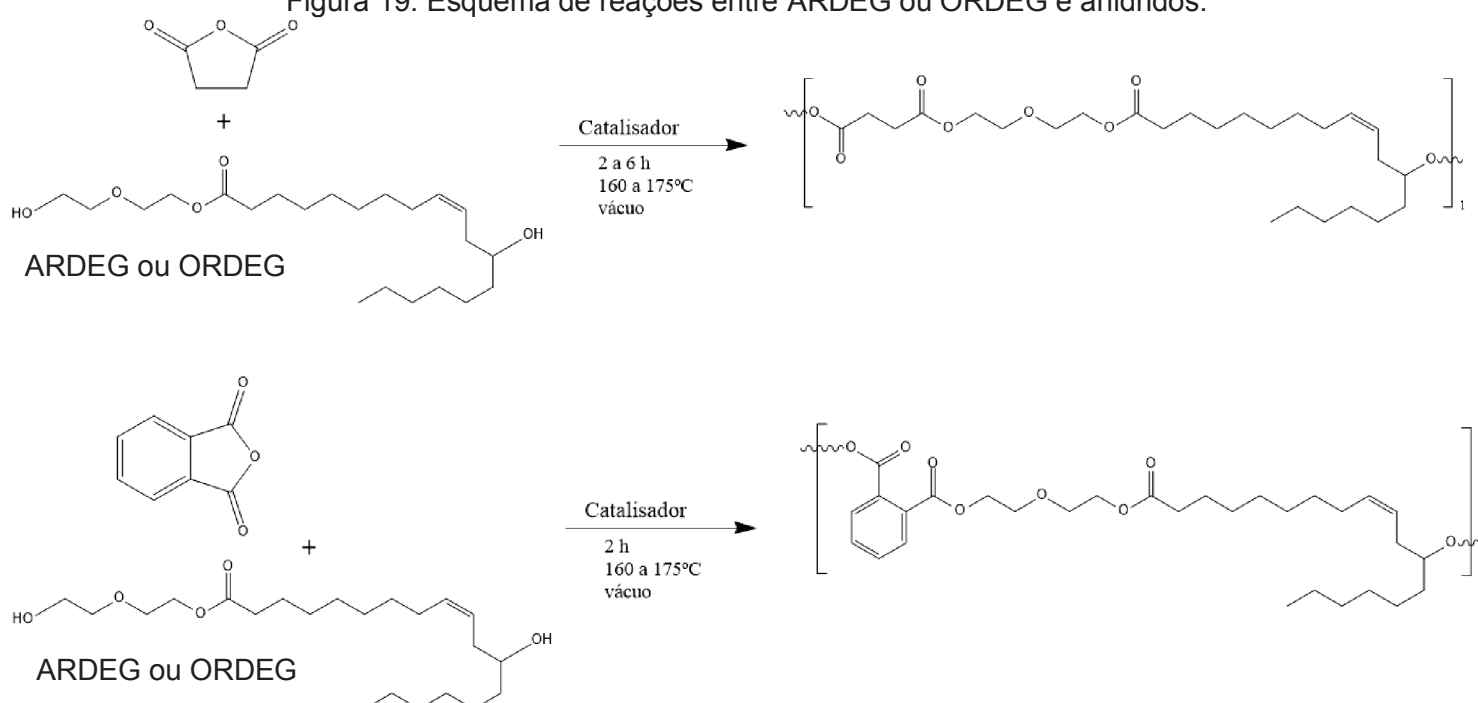


Fonte: A autora (2020).

#### 4.3.5 Síntese dos poliésteres: condições preliminares.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados o anidrido (ftálico (AF), succínico (AS) ou maleico (MAL)), o ORDEG, ARDEG ou DEG e catalisador nas proporções indicadas na Tabela 5. Em seguida, um condensador foi adaptado e o balão foi colocado em banho de óleo na temperatura entre 160 e 175°C (Figura 19). O tempo de reação foi variável e disposto na Tabela 5. A partir da segunda hora de reação, foi colocado vácuo para retirar a água formada pela reação de policondensação. No fim do tempo reacional, o produto foi analisado por IVTF e GPC. No caso de reações com DEG, o material foi lavado com água destilada para retirada do excesso do álcool e após a separação de fases, secado para posterior caracterização. Os esquemas das reações e condições estão descritos na Figura 19. Foram realizadas 14 reações preliminares a fim de determinar a melhor condição reacional para síntese de um material com massa molar adequada e polidispersão baixa. A partir destes resultados preliminares, foram sintetizados 4 poliésteres, sendo 2 deles derivados do ARDEG e 2 derivados de DEG (Tabela 6) como comparação. Esses materiais foram caracterizados por IVTF, RMN e DSC.

Figura 19. Esquema de reações entre ARDEG ou ORDEG e anidridos.



Fonte: A autora (2020).

Tabela 5. Quantidades de reagentes empregados nas reações de policondensação (ORDEG ou DEG) – etapa 1.

Reação	Razão diol	Razão anidrido	Tempo	% cat
DMS01	2 (DEG)	1 (AS)	5h	1% (APTS*)
DMS02	2 (DEG)	1 (AS)	6h	1% (APTS)
DMS03	2 (DEG)	1 (AS)	5h	1% (SnOc**)
<b>DMS04</b>	<b>2(ORDEG -08)</b>	<b>1 (AS)</b>	<b>6h</b>	<b>1% (SnOc)</b>
DMS05	2(ORDEG- 08)	1 (SUC)	5h	1 % (APTS)
DMS06	2 (DEG)	1 (MAL)	5h	1% (APTS)
DMS07	2 (DEG)	1 (MAL)	6h	1% (SnOc)
DMS08	1 (ORDEG 08)	1 (AF)	5 min (pistola)	1% AlCl <sub>3</sub>
DMS09	1 (ORDEG 08)	1 (AF)	2h	1% AlCl <sub>3</sub>
DMS10	2 (ORDEG 08)	1 (AF)	5 min (pistola)	1% FeCl <sub>3</sub>
DMS11	2 (ORDEG 08)	1 (AF)	2h	1% FeCl <sub>3</sub>
DMS12	2 (DEG)	1 (AF)	5 min (pistola)	1% Acet de Na
DMS13	2 (DEG)	1 (AF)	2h	1% Acet de Na
DMS14	2 (ORDEG 08)	1 (AF)	2h	1% Acet de Na

\* APTS : ácido para toluenosulfônico.

\*\* SnOc: octanoato de estanho.

Tabela 6. Condições reacionais da síntese dos poliésteres (ARDEG ou DEG) em mesmas condições reacionais da reação DMS04 – etapa 2.

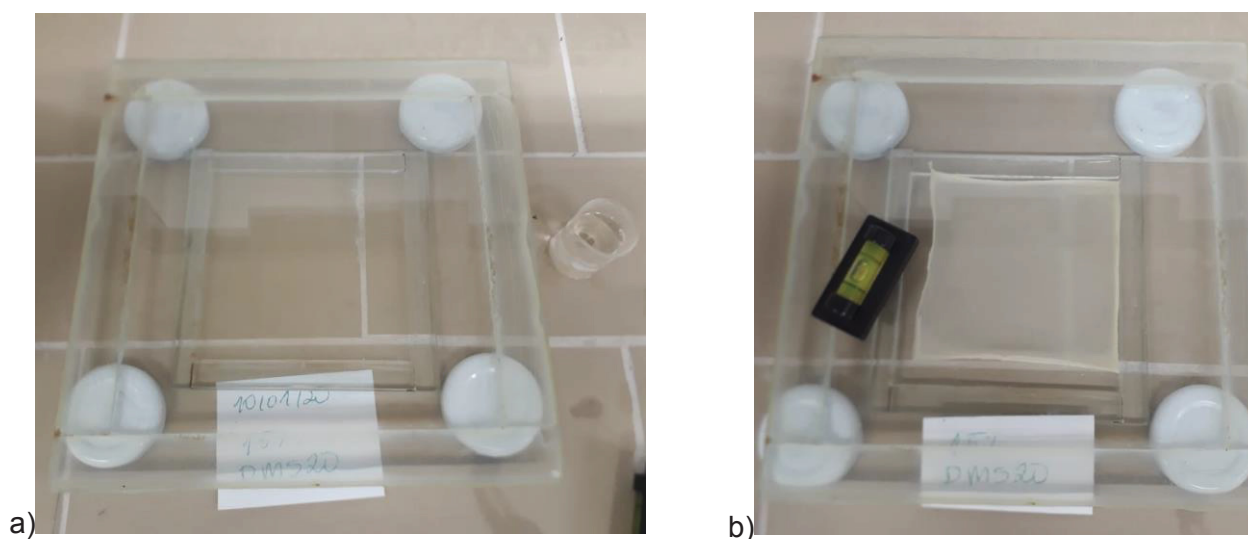
Reação	Razão diol	Razão anidrido	Tempo	% cat
DMS17	2 (ARDEG)	1 (AS)	6h	1% (SnOc)
DMS18	2 (DEG)	1 (AS)	6h	1% (SnOc)
DMS19	2 (ARDEG)	1 (AF)	6h	1% (SnOc)
DMS20	2(DEG)	1 (AF)	6h	1% (SnOc)

#### 4.3.6 Preparação dos filmes

Para a obtenção dos filmes com a matriz polimérica PHBV, foi preparada uma solução de 3,25% de PHBV em clorofórmio (FOLLMANN, H. D. M; 2009). A seguir, foram adicionadas as quantidades dos poliésteres preparados neste trabalho calculadas em função da massa inicial do PHBV de 0,5g de PHBV para cada filme em 15mL de clorofórmio, de modo a fazer um filme de 5, 10 ,15, 30 e 50% de plastificante. Foram

utilizados 2g de polímero em cada filme, e para isso, o PHBV foi agitado até completa solubilização (temperatura ambiente) por cerca de 3 horas. A solução foi vertida em moldes de vidro (100X100mm), os quais foram tampados parcialmente e dispostos em ambiente fechado com atmosfera saturada de clorofórmio para a evaporação lenta do solvente, favorecendo a preparação de um filme uniforme (Figura 20 a e b). O solvente foi evaporado lentamente à temperatura ambiente por cerca de 4 dias.

Figura 20. Etapas experimentais para produção de filmes por *casting*. a) solução de PHBV com plastificante. b) filme evaporado após 4 dias.



Fonte: A autora (2020).

Os filmes poliméricos com e sem plastificantes foram caracterizados via IVTF, DSC, DR-X, MEV e ensaios de tração.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

##### 4.4.1 Caracterização: derivados ORDEG, AR, ARDEG, e poliésteres.

##### 4.4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF).

A análise por infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) foi realizada em espectrofotômetro Bomen – Hartmann&Braun, modelo MB- serie (Michelson) entre as regiões de infravermelho de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 19 scans  $\text{min}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os produtos foram avaliados na forma de filme, sob placa de KBr. As análises foram conduzidas no Departamento de Química – UFPR.

#### 4.4.1.2 Quantificação do teor de insaturações (Índice de iodo) - método analítico AOCs SURPLUS Method Cd 1-25.

Em erlenmeyers de 250 mL foram adicionadas de 0,2 a 0,25 gramas de amostra (OR e éster) em 25 mL de clorofórmio. Com uma pipeta volumétrica, foram acrescentados 25 mL de solução de Wijs. Os erlenmeyers foram tampados e permaneceram no escuro durante 30 minutos. Após este período, 20 mL de solução aquosa de iodeto de potássio (KI) 10% (m/V) foram adicionados, e mais 50 mL de água destilada. A mistura foi titulada imediatamente com solução aquosa de tiosulfato de sódio 0,1M previamente padronizada com solução aquosa de KI até coloração levemente amarelada. Neste ponto, a adição de 0,5 a 1 mL de indicador solução aquosa de amido 15% (m/V) foi feita e a titulação foi continuada até o desaparecimento da coloração azulada. Paralelamente foi realizada a prova em branco. O experimento foi conduzido em triplicata e o índice de iodo foi determinado pela seguinte expressão (Equação 1):

$$\text{Equação 1.} \quad \text{Índice } I_2 = \frac{(B-A) \times M \times 12,69}{P_a}$$

Em que:

B – volume de tiosulfato de sódio 0,1 M gastos na titulação da prova em branco

A - volume de tiosulfato de sódio 0,1 M gastos na titulação da amostra

P<sub>a</sub> – massa da amostra.

#### 4.4.1.3 Índice de acidez

O procedimento foi realizado por titulação com uma solução padronizada de NaOH 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em triplicata. A amostra foi preparada pesando duas gotas do produto (cerca de 20-30 mg) e solubilizada em 5 mL de etanol com adição de duas gotas de solução etanólica 10% (m/V) de fenolftaleína. A titulação procedeu-se até a viragem e então foi anotado o volume gasto. O valor de I.A. foi determinado de acordo com a Equação 2.

$$\text{Equação 2:} \quad I.A = \frac{C_{NaOH} \times V_{gasto} \times MM}{1000 \times m_{pesado}}$$

Em que : C<sub>NaOH</sub> : Concentração da solução de NaOH.

V<sub>gasto</sub>: volume da titulação (tirando o volume do branco do EtOH).

MM: Massa molar do ácido

M<sub>pesado</sub>: massa de amostra

#### **4.4.1.4 Ressonância magnética nuclear (RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ )**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e de carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) foram obtidos em espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker DPX 200, operando a 4,7 Tesla, observando os núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  a 200,13 e 50,62 MHz. Foram utilizados tubos de vidro de 5 mm de diâmetro e clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente contendo TMS como padrão interno. Este procedimento foi realizado no Departamento de Química da UFPR.

#### **4.4.1.5 Determinação da composição por cromatografia de permeação em gel (GPC)**

As análises para a determinação da composição dos ésteres derivados de OR ou de AR (ORDEG ou ARDEG) foram realizadas no equipamento Shimadzu LC10AD (SHIMADZU CORPORATION®), provido de um detector de índice de refração. Para a análise foram empregadas duas colunas Tosoh TSH-gel (TOSOH CORPORATION®) em série, com limites de exclusão correspondente a  $10^4$  e  $10^3$  u.m.a., respectivamente. Os ensaios foram realizados a 45 °C, utilizando o tetrahidrofurano (THF) como fase móvel (1,0 mL.min<sup>-1</sup>). A injeção foi feita por um amostrador automático SIL – 10A (SHIMADZU CORPORATION®). A determinação da composição foi realizada pela integração das áreas e pelo tempo de retenção de cada pico.

Para a determinação da massa molar aparente dos poliésteres sintetizados, foram utilizadas três colunas Tosoh TSH-gel (TOSOH CORPORATION®). Foram calculadas as massas considerando os valores de volume de retenção estabelecidos para os 16 padrões utilizados de polímeros com massas molares variando de 90 a  $3 \times 10^6$  Da e baseados nos valores K e  $\alpha$  (não tenho certeza o que são, o TAS disse que esses são os dados usados) dos padrões monodispersos de poliestireno, dimetilbenzeno e antraceno. A curva de calibração dos padrões se encontra nos anexos e foi obtido um valor para o coeficiente de correlação de Pearson de  $R^2=0,9938$ . Estes procedimentos foram realizados no CEPESQ, localizado no Departamento de Química da UFPR.

#### **4.4.1.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento DSC 200 F3 MAIA da NETZSCH. As amostras dos derivados de OR foram pesadas em cadinho de alumínio com massa de aproximadamente 10 mg e as análises foram programadas em ciclos de aquecimento/resfriamento: 1) iniciado da temperatura ambiente até 150°C, 2) isoterma de 5 minutos, 3) resfriamento -120°C, 4) isoterma de 5 minutos. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10°C min<sup>-1</sup> e a corrida foi realizada em atmosfera de  $\text{N}_2$  (40 mL min<sup>-1</sup>). O equipamento foi calibrado com padrão de índio

(ponto de fusão de 167°C). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

#### **4.4.2 Caracterização dos materiais: Filmes de PHBV com e sem plastificantes oligoméricos.**

##### **4.4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF).**

As análises por IVTF dos filmes foram realizadas pela técnica de reflectância total atenuada (ATR), no equipamento Bruker, Alpha II, entre as regiões de 500 e 4000cm<sup>-1</sup>, com 19 scans min<sup>-1</sup>, e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Essa técnica permite a utilização direta do filme sob o cristal do equipamento e, através da reflectância do filme, o espectro é registrado. As análises foram conduzidas no laboratório CEB, no Departamento de Farmácia – UFPR.

##### **4.4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento DSC 200 F3 MAIA da NETZSCH. As amostras filmes de PHBV com e sem plastificantes foram pesadas em cadinho de alumínio com massa de aproximadamente 10 mg e as análises foram programadas em ciclos de aquecimento/resfriamento. 1) aquecimento de 20°C a 200°C, com isoterma por 5 min; 2) resfriamento de 200°C a -100°C; 3) Isoterma por 5 min; 4) aquecimento de -100 a 200°C. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10°C min<sup>-1</sup> e a corrida foi realizada em atmosfera de N<sub>2</sub> (40 mL min<sup>-1</sup>). Os dados utilizados são referentes ao segundo aquecimento da amostra. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

Para cálculo do grau de cristalinidade, foi utilizada a área sob a curva do evento endotérmico empregando a Equação 3 (da PAZ, et al, 2016). O equipamento foi calibrado com padrão de índio (ponto de fusão de 167°C).

$$\text{Equação 3} \quad X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^\circ m_{100\% \text{ cristalino}}} \times 100$$

X<sub>c</sub> = grau de cristalinidade.

ΔH<sub>m</sub> = entalpia de fusão do pico endotérmico.

ΔH°m= entalpia de fusão do PHBV 100% cristalino.

#### **4.4.2.3 Difração de raios – X (DRX) dos filmes de PHBV**

Os filmes do polímero PHBV foram examinados em difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, scan de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $50^\circ$ , radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ), corrente de 40 mA e voltagem 40 KV, para a observação de picos indicativos de cristalinidade e de regiões amorfas do PHBV. (CANEVAROLO JR., 2004; SCHAFFAZICK et al., 2003). Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

#### **4.4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de PHBV com plastificante**

Pequenos fragmentos das amostras de filmes finos de PHBV foram colados no porta amostra e mantidos em vácuo por 24h. Após isso, as amostras foram metalizadas com ouro pelo equipamento Baltec, modelo SDC005- Sputter Coater. As amostras metalizadas foram visualizadas pelo microscópio eletrônico- Jeol, modelo JSM- 6360V. Estes ensaios foram realizados no CME – Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

#### **4.4.2.5 Ensaio mecânico de tração. Norma ASTM D 884- 02**

Os filmes foram produzidos em placas de 100mmx100mm. De acordo com a norma, foram cortados, com auxílio de uma guilhotina, os corpos de prova retangulares em tamanho de 10x85mm. A espessura média dos filmes foi de 0,180mm. Os corpos de prova (8 peças por composição) foram submetidos ao ensaio de tração em uma máquina de ensaio universal INSTRON de acordo com ASTM D 884-02. O espaço entre as garras foi de 25mm, com força aplicada de 1KN empregando velocidade de  $10 \text{ mm min}^{-1}$  até a fratura dos corpos de prova.

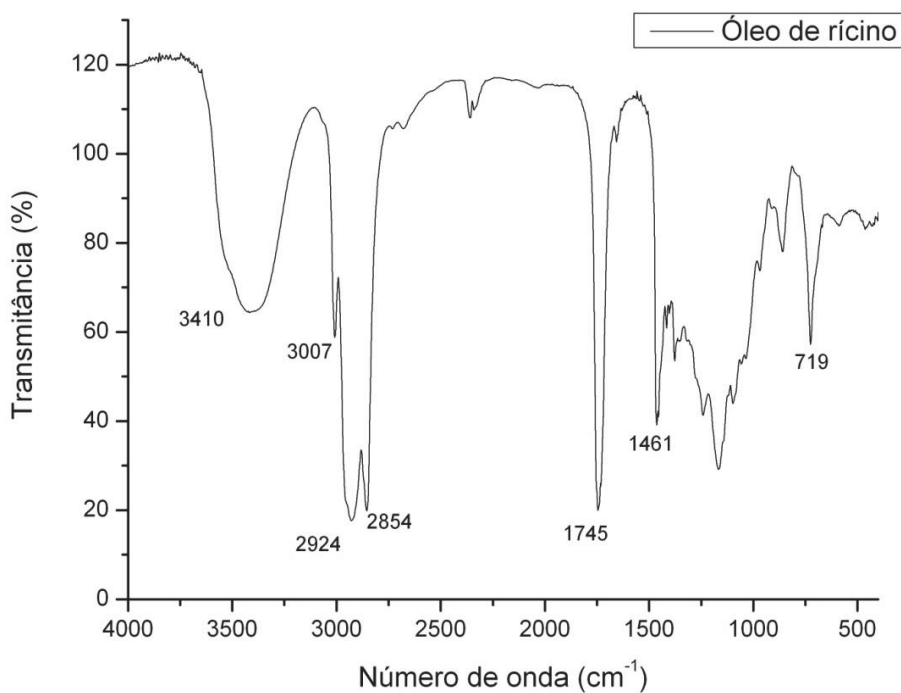
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do óleo de rícino (OR)

#### 5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Figura 21 está apresentado o espectro de IVTF para o óleo de rícino (OR). É possível observar as características do óleo através da forte intensidade dos sinais correspondentes aos grupos  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , sendo atribuídas, à banda em  $2854\text{ cm}^{-1}$  relativas aos estiramentos axiais, assimétrico e simétrico de C-H de  $\text{CH}_2$ . Em  $2956\text{ cm}^{-1}$  está a banda correspondente ao estiramento axial assimétrico e simétrico de C-H de  $\text{CH}_3$ . Outra característica importante é a presença de uma banda em  $3007\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C-H de alquenos que também é associada à banda de vibração em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . A hidroxila presente no carbono 12 foi caracterizada pelas bandas em  $3419\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial O-H associado),  $1352\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular O-H) e pela banda de álcool secundário em  $1097\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial C-O). A ligação éster do óleo foi caracterizada pelas bandas em  $1747\text{ cm}^{-1}$  correspondente à deformação axial C=O e em  $1240$  e  $1164\text{ cm}^{-1}$  correspondentes à deformação axial C-O de ésteres de cadeia longa.

Figura 21. Espectro de IV para o óleo de rícino (OR).



Fonte: A autora (2020).



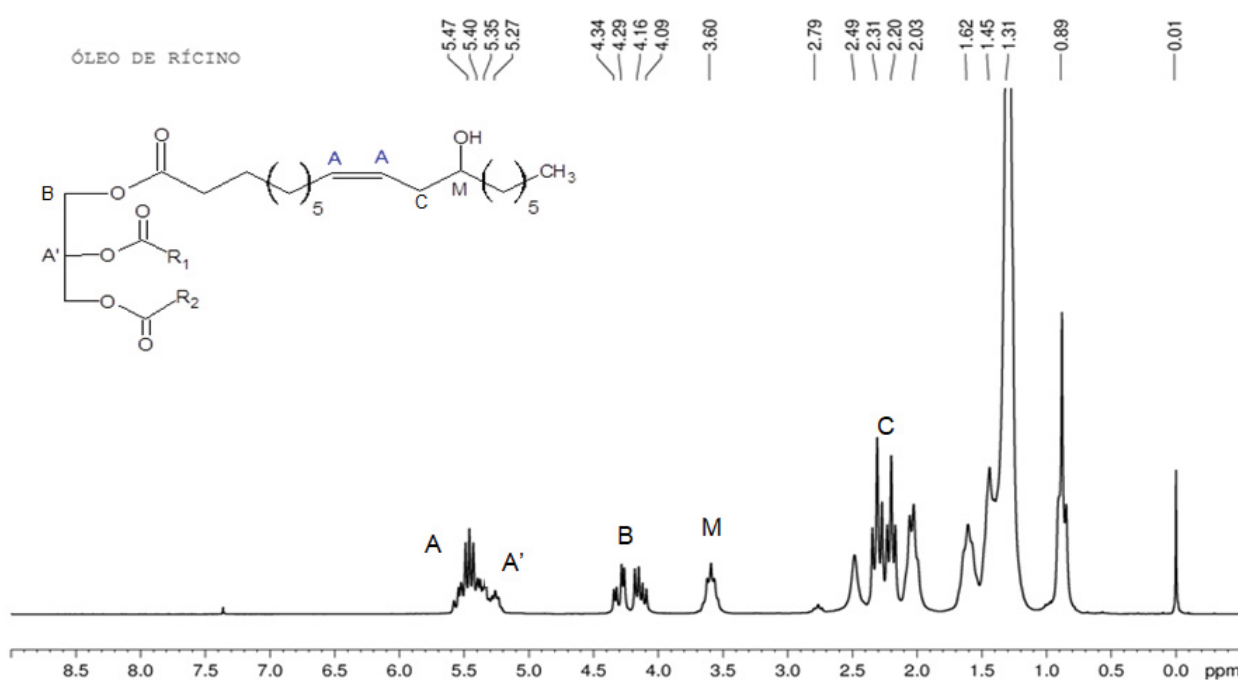
### 5.1.2 Quantificação do teor de insaturações (Índice de iodo)

Foi determinado o índice de iodo para o óleo de rícino, tendo sido obtido um valor de 85,08 (+/-1,02) g I<sub>2</sub>/100g. O índice de iodo encontrado na literatura foi de 81 a 91 g I<sub>2</sub>/100g (CAMPESTRE, 2005), o que indica que o valor encontrado para o óleo não modificado se encontra dentro dos valores padrão da técnica (método analítico AOCS SURPLUS Method Cd 1-25). Também, de acordo com os dados gerados a partir do método aplicado, foi determinado que, para esta faixa de índice de iodo, estão associadas 3 duplas por mol de amostra. Indicando que o método permite, efetivamente, a quantificação das duplas presentes no óleo.

### 5.1.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) do OR

Na Figura 22 é mostrado o espectro de <sup>1</sup>H para o óleo de rícino em que foram assinalados os principais deslocamentos químicos: Em A) dois quartetos referentes aos hidrogênios da insaturação, em 5,5 ppm. A') quinteto do hidrogênio do C sp<sup>3</sup> interno da fração glicerínica, em 5,3 ppm. B) Hidrogênios metilênicos externos da fração glicerínica em 4,05 a 4,4 ppm. C) tripleto referente aos H da ligação CH<sub>2</sub> do carbono 11. M) quinteto do hidrogênio ligado ao carbono de hidroxila em 3,6 ppm. Todos esses deslocamentos foram dispostos na Tabela 7 para melhor visualização dos dados gerados no espectro.

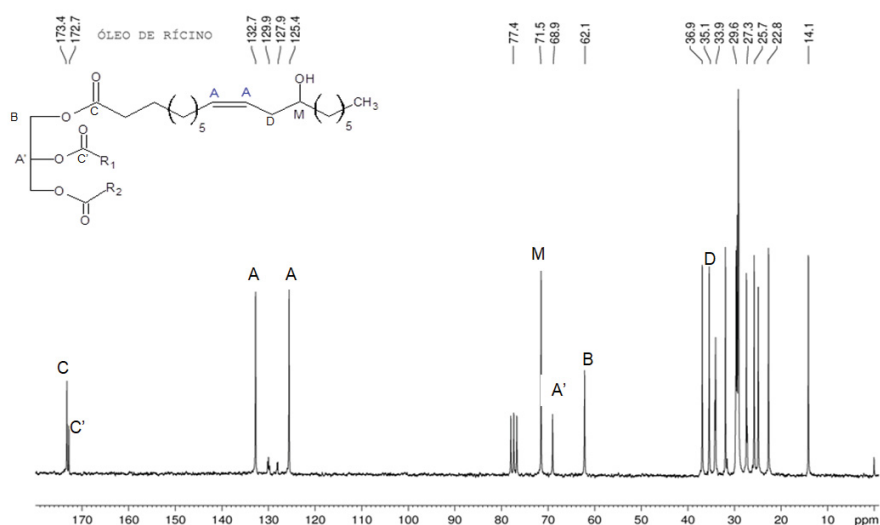
Figura 22. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H do óleo de rícino, CDCl<sub>3</sub>, Bruker 200 MHz.



Fonte: Silva, 2014

Na Figura 23 estão indicados os deslocamentos químicos para o óleo de rícino, sendo eles: A) carbonos referentes à insaturação em 135 e 125 ppm. Em A') o sinal referente ao carbono  $sp^3$  interno da fração glicerínica em 68 ppm. B) carbono  $sp^3$  externo da fração glicerínica em 62 ppm. D) carbono da ligação do carbono  $sp^2$   $CH_2$  do carbono 11 (vizinho à insaturação) em 35 ppm. M) carbono  $sp^3$  ligado à hidroxila em 72 ppm. Todos os dados foram comparados e indicados na Tabela 7.

Figura 23. Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}C$  do óleo de rícino,  $CDCl_3$ , Bruker 200 MHz.



Fonte: SILVA, A. S. 2014.

Tabela 7. Atribuições dos deslocamentos dos H da cadeia do triacilglicerol do OR.

Código do sinal	Deslocamento	tipo	Referência	
<b>RMN <math>^1H</math></b>				<b>H</b>
A	5,50 ppm	quarteto	Cadeia ác. Graxo	<b>H-C=C-H</b>
A'	5,30 ppm	quinteto	Fração glicerínica	-O-CH <sub>2</sub> - <b>HCO</b> -CH <sub>2</sub> -O-
B	4,10 ppm	duplo	Fração glicerínica	-O-CH <sub>2</sub> -HCO-CH <sub>2</sub> -O
C	2,25 ppm	dubleto	Cadeia ác. Graxo	=HC-CH <sub>2</sub> -CH-
M	3,60 ppm	triplete	Cadeia ác. Graxo	-CH <sub>2</sub> -HOCH-CH <sub>2</sub>
<b>RMN <math>^{13}C</math></b>				<b>C</b>
A	135 e 125 ppm	-	Cadeia ác. Graxo	<b>H-C=C-H</b>
A'	68 ppm	-	Fração glicerínica	-CH <sub>2</sub> - <b>HCO</b> -CH <sub>2</sub> -
B	62 ppm	-	Fração glicerínica	- <b>CH</b> <sub>2</sub> -HCO-CH <sub>2</sub> -
D	35 ppm	-	Cadeia ác. Graxo	=HC- <b>CH</b> <sub>2</sub> -CH-
M	72 ppm	-	Cadeia ác. Graxo	-CH <sub>2</sub> -HO <b>CH</b> -CH <sub>2</sub>

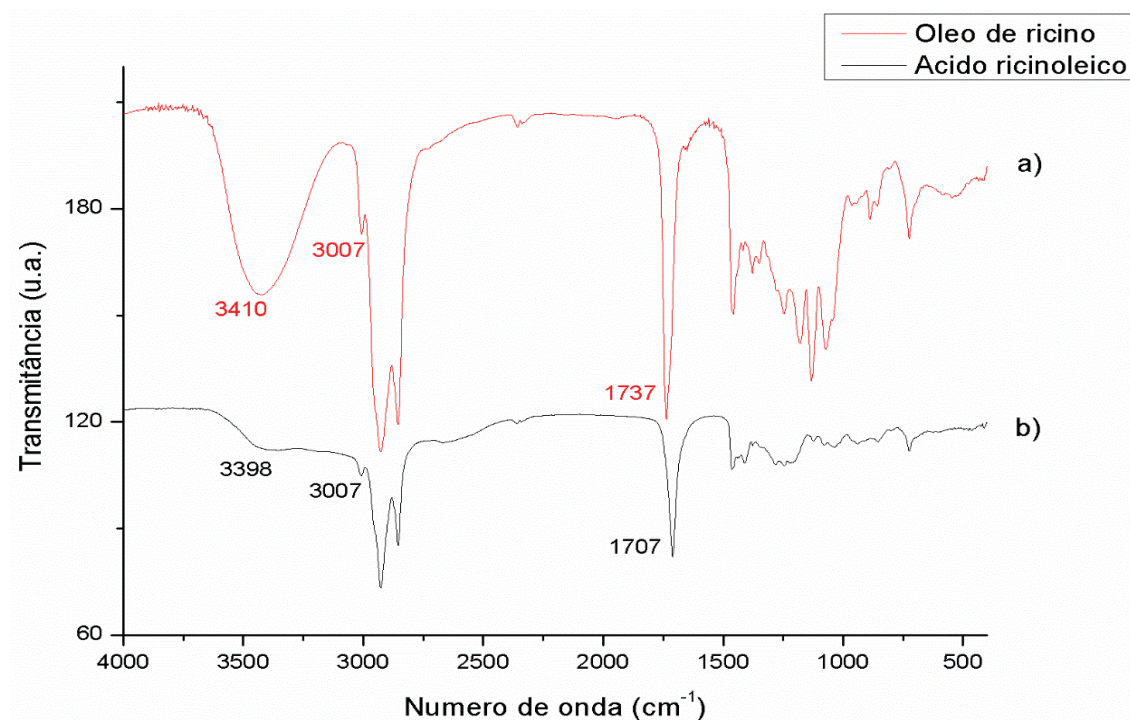
## 5.2 Caracterização do ácido ricinoleico (AR)

O ácido ricinoleico foi sintetizado de acordo com a rota proposta por Péres, et al (2014) e Vaismann, et al (2007) com adaptações. Após a etapa de clarificação do material [a partir da rota de Gulbekian e Skellon (2007)], o produto obtido não apresentava mais o subproduto sólido (ácido 9,10-dihidroxi esteárico). Porém, em temperatura ambiente, a produção desse subproduto é favorecida de fato após 3 semanas, a formação do material sólido voltou a ser observada. Após análise da literatura, foi observado que a melhor temperatura para estoque do AR sintetizado seria entre 3 e 8 °C. Assim, o AR foi estocado em geladeira, vedado com parafilme ao abrigo da luz. O rendimento mássico obtido por esse método chegou a 93%, após as etapas de tratamento. Quando comparado com o óleo de rícino puro, a coloração do ácido ricinoleico é diferente, passando de amarelo claro para amarelo escuro. O material foi caracterizado por IVTF e, posteriormente, por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

### 5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

A primeira análise do ácido ricinoleico foi realizada por IVTF [comparação entre Figura 24a (AR) e Figura 24b (OR)], em que as seguintes bandas características foram observadas no ácido ricinoleico: Em 719 e 1457  $\text{cm}^{-1}$  estão as bandas características da deformação angular de cadeira tipo “rocking” de  $(\text{CH}_2)_n$  com  $n > 3$  (cadeia longa) assim como também foram observadas no espectro de OR. Outras bandas em mesma transmitância são as de 2854 e 2925  $\text{cm}^{-1}$  relativas às vibrações de deformação axial das ligações C-H de carbonos primários e secundários. Em 3007  $\text{cm}^{-1}$ , foi observada a banda referente à deformação axial da ligação C-H de alquenos. E em 3398  $\text{cm}^{-1}$  uma banda larga, mas em baixa intensidade da deformação axial da ligação O-H. Já a banda da ligação C=O teve um deslocamento quando comparados os espectros dos dois materiais, o que sugere que o óleo de rícino foi hidrolizado. Isso, considerando que, em 1707  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser observada a banda relacionada à vibração de deformação axial da ligação de C=O característica de ácidos carboxílicos (aproximadamente 1710  $\text{cm}^{-1}$ , PAVIA, 2013), banda diferente da encontrada no espectro do OR, em que tem-se em 1745  $\text{cm}^{-1}$  a banda característica da ligação C=O de ésteres. Essa mudança de região desta banda é um dos resultados que indicam a conversão de OR em AR.

Figura 24. Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier do (a) ácido ricinoleico purificado. (b) óleo de rícino.



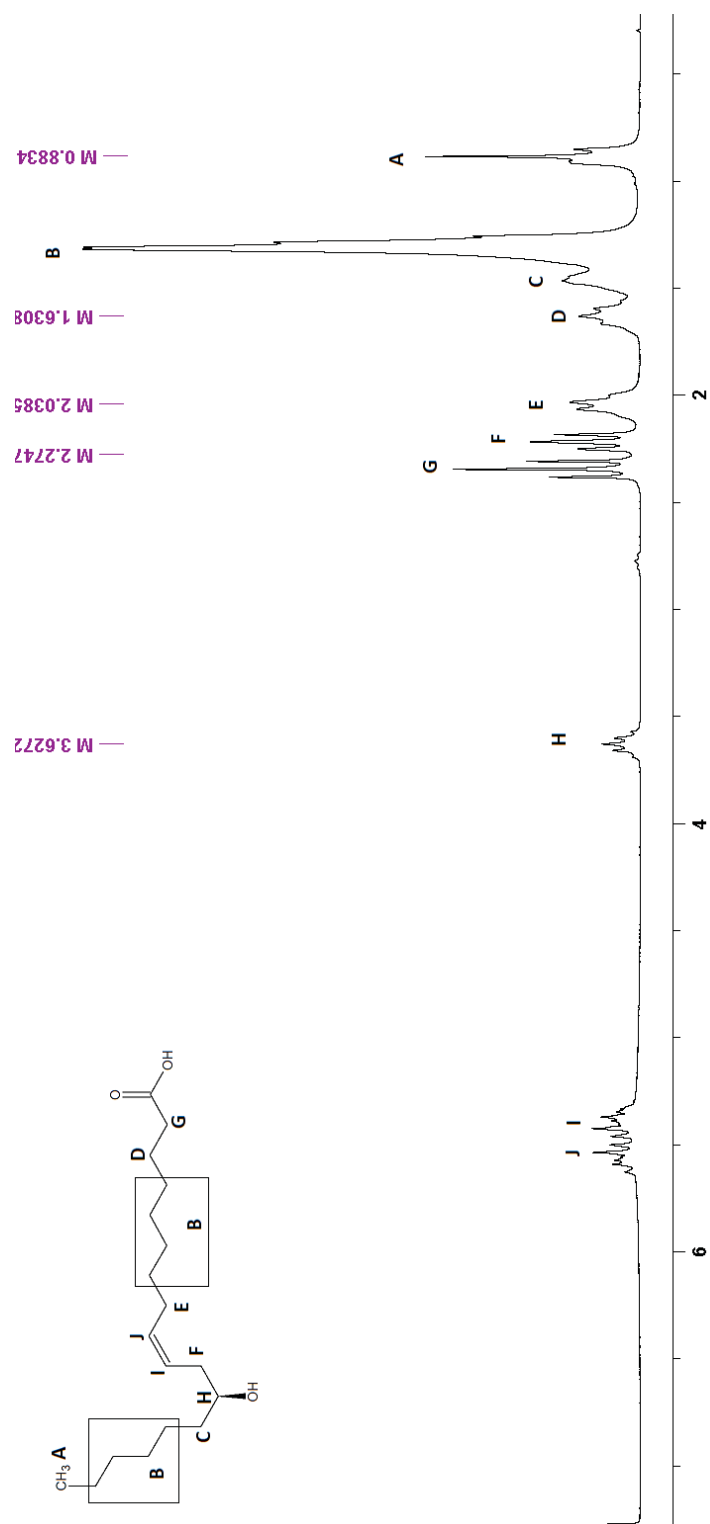
Fonte: A autora (2020).

### 5.2.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C)

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H foi interpretado de acordo com os acoplamentos dos H da estrutura do ácido ricinoleico.

Na Figura 25, é mostrado o espectro de <sup>1</sup>H para o ácido ricinoleico sintetizado a partir do OR. Os dados foram confrontados com os obtidos por Peres, et al (2014) e Saboya et al, (2016), que corroboram com a confirmação da estrutura do material sintetizado. Além disso, os dados foram comparados com os espectros do óleo de rícino.

Figura 25. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do ácido ricinoleico purificado,  $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz.  
Correlação entre os sinais e a estrutura do ácido ricinoleico.

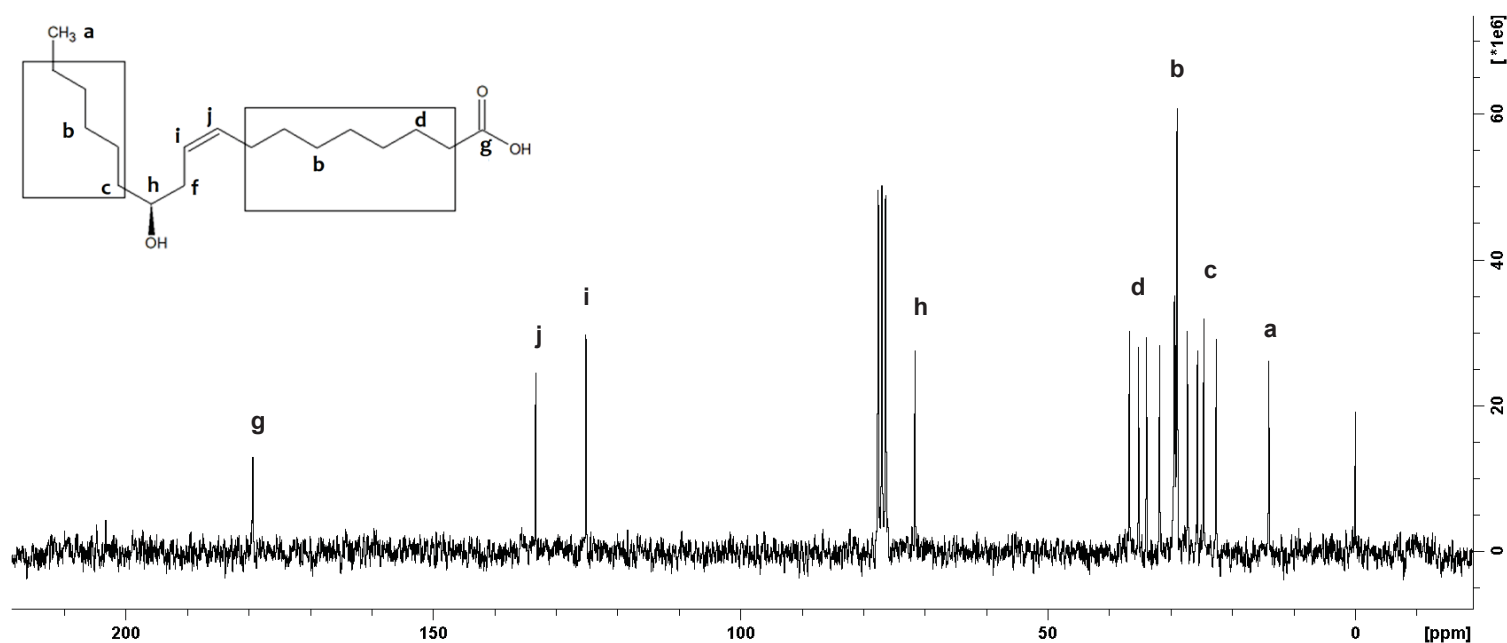


Fonte: A autora (2020).

Foram assinalados os H da estrutura do ácido em correlação com os sinais do RMN. Dentre eles estão: A) tripleto referente ao H da metila em 0,88 ppm; B) singlete referente aos H do grupo  $\text{CH}_2$  em 1,52 ppm; C) tripleto referente ao H do grupo  $\text{CH}_2$  do

carbono vizinho ao carbono próximo à hidroxila em 1,57 ppm; D) tripleto referente ao H da ligação CH<sub>2</sub> em 1,63 ppm; E) tripleto referente ao H de outro CH<sub>2</sub> em 2,03 ppm vizinho a ligação C=C; F) tripleto referente ao H do grupo CH<sub>2</sub> de carbono próximo ao carbono sp<sup>2</sup> da insaturação em 2,16 ppm (com constantes de acoplamento diferentes do sinal E); G) tripleto mais deslocado da região dos H alfa do grupo CH<sub>2</sub>, em 2,27 ppm; H) quinteto referente ao H do carbono sp<sup>3</sup> ligado à hidroxila em 3,63 ppm; I) multipletto referente ao H da insaturação do carbono 10 em 5,3ppm; J) multipletto referente ao outro H da instauração do carbono 9 entre 5,4 e 5,5 ppm. O hidrogênio da hidroxila tem valores de deslocamentos variados dependendo do tipo da estrutura, assim como ele pode ou não aparecer no espectro de H. No caso do espectro obtido, não foi possível a observação do singlete que seria referente à hidroxila terminal ou o sinal da hidroxila ligada ao carbono 12 (PAVIA, 2013) .

Figura 26. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C do ácido ricinoleico purificado, CDCl<sub>3</sub>, Bruker 200 MHz.



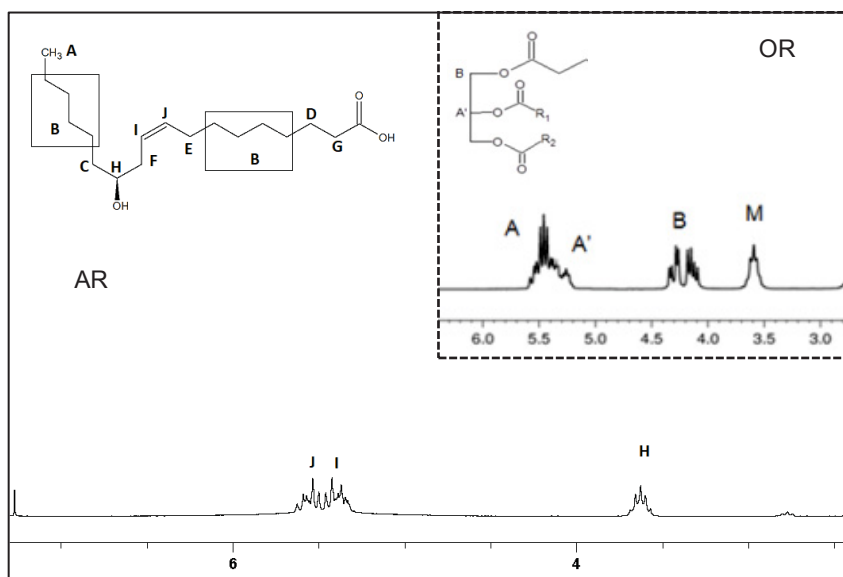
Fonte: A autora (2020).

No espectro de RMN de <sup>13</sup>C, (Figura 26) podem ser observados os sinais referentes aos carbonos da estrutura do ácido ricinoleico. O sinal (g), em aproximadamente 180 ppm, corresponde ao carbono da carboxila. Os sinais (i) e (j), em 125 e 135 ppm, são referentes aos carbonos da insaturação. Já em 73 ppm está o sinal referente ao carbono sp<sup>3</sup> ligado ao grupo O-H (h). Na região entre 20 a 30 ppm estão os sinais referentes aos carbonos da ligação CH<sub>2</sub> (b) e, em 35 ppm, o sinal do carbono CH<sub>2</sub>

(d). Por fim, o sinal (a) em aproximadamente 15 ppm é referente ao carbono do grupo  $\text{CH}_3$  da metila terminal.

Paralelamente, foi feita uma comparação entre a região entre 3 e 6 ppm entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do AR e do OR. Foi observado que, nesta região, os sinais referentes ao hidrogênio A' do carbono  $\text{sp}^3$  da fração glicerínica do OR não aparece no ácido, indicando que essa fração característica do triacilglicerol não existe mais. Outro sinal que desapareceu após a reação foi o B entre 4,0 e 4,5 ppm, que corresponde a outro conjunto característico da fração de OR (Figura 27).

Figura 27. Ampliação da região entre 3,0 e 6,0 ppm dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de OR e AR em comparação.



Fonte: A autora (2020).

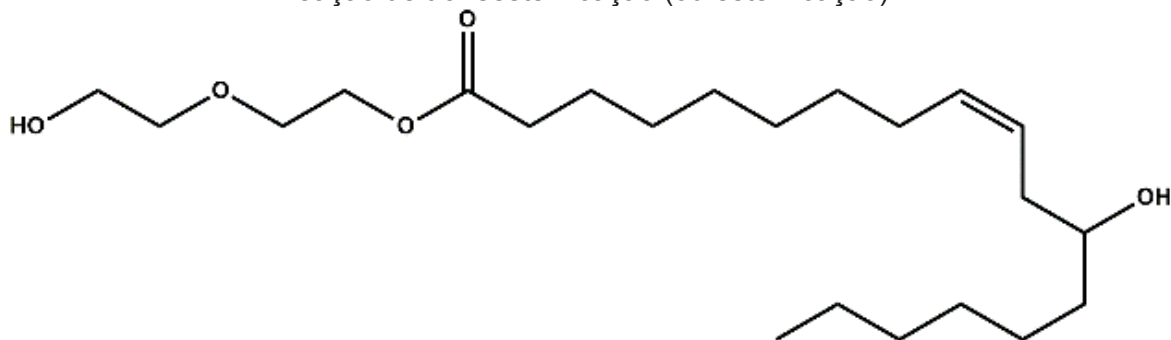
### 5.3 Caracterização dos óleos modificados

Após modificação do óleo de rícino com DEG (ORDEG) ou do ácido ricinoleico com DEG (ARDEG), foram feitas as análises preliminares de cada um por IVTF, e posteriormente, análises complementares por GPC, RMN e DSC foram realizadas.

#### 5.3.1 Caracterização do óleo de rícino transesterificado com dietilenoglicol (DEG)

Foram obtidos os nove produtos de reação (baseados no planejamento robusto de Taguchi) com DEG e catalisador KOH. Visualmente os produtos apresentaram uma menor viscosidade quando comparados ao óleo de rícino. Houve modificação na coloração dos produtos, variando de amarelo claro a amarelo amarronzado. Na Figura 28 encontra-se representada a estrutura do éster proveniente das respectivas reações de transesterificação (ORDEG) ou de esterificação (ARDEG).

Figura 28. Representação da estrutura do éster derivado do OR (ou do AR) com DEG via reação de transesterificação (ou esterificação).



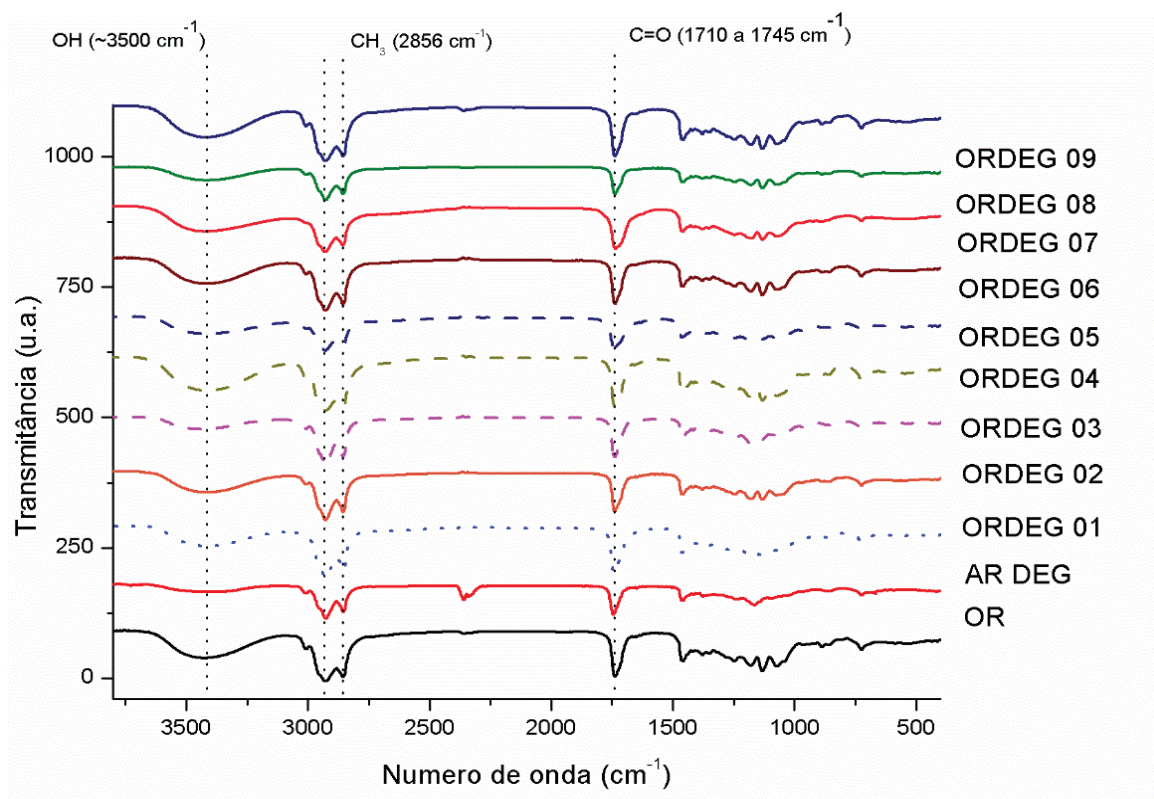
Fonte: A autora (2018).

#### 5.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier são mostrados na Figura 29 dos 9 produtos obtidos a partir do óleo de rícino, além do ARDEG e do óleo de rícino não modificado. Existem poucas diferenças nos espectros, visto que as estruturas são similares. Na faixa de  $2928$  a  $2854\text{ cm}^{-1}$  são observados os estiramentos axiais, assimétrico e simétrico da ligação C-H de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Também existe a presença banda em  $3007\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial da ligação C-H de alquenos. A banda em  $3500\text{ cm}^{-1}$  é referente à deformação axial do O-H associado, a ligação éster foi caracterizada pelas bandas em  $1747\text{ cm}^{-1}$  correspondente à deformação axial C=O. Na Figura 30 estão os espectros comparativos entre a reação 8 de ORDEG com OR, com ampliação na banda da ligação de C=O. No derivado, a banda tem uma mudança de  $1747$  para  $1739\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere a formação do produto esperado pela modificação da absorbância da banda de éster.



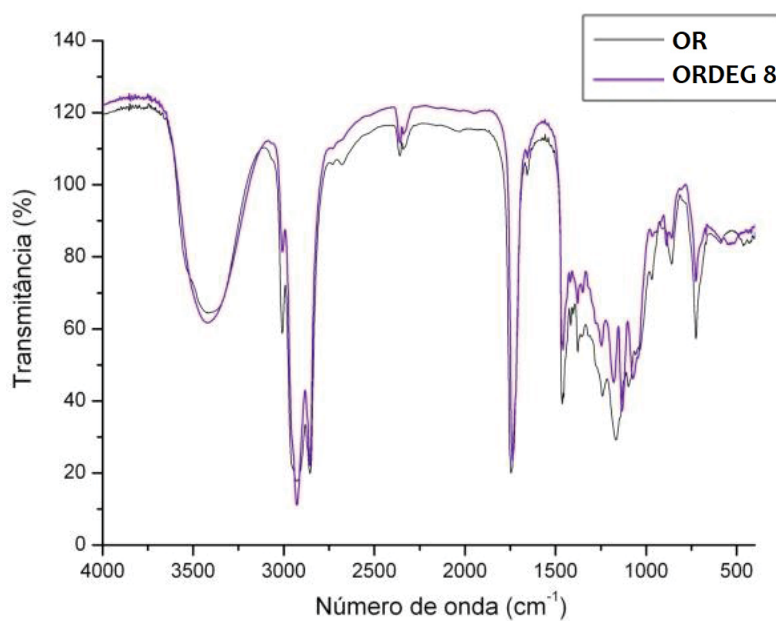
Figura 29. Comparação entre os espectros de todos os produtos transesterificados (ORDEG) com o OR.

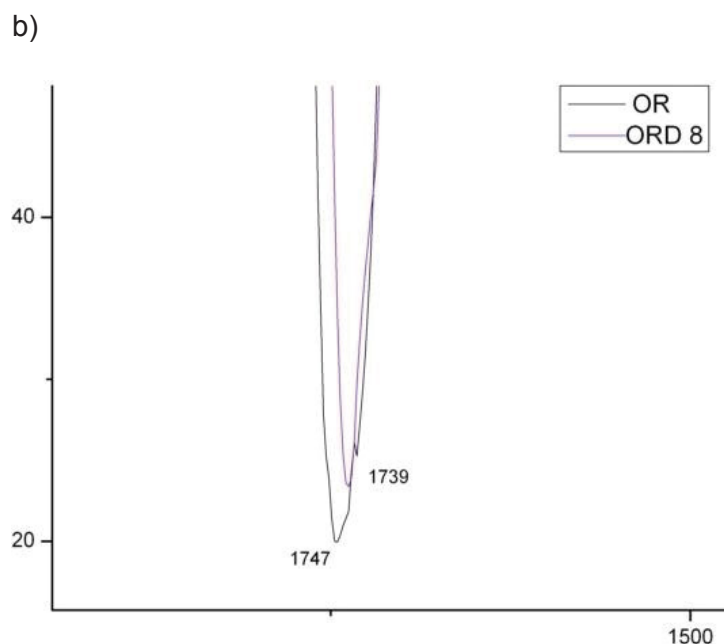


Fonte: A autora (2019).

Figura 30. Espectros na região do infravermelho (IVTF). a) do óleo de rícino comparado ao óleo transesterificado (OR versus ORDEG 8). b) Ampliação das bandas da deformação axial da ligação C=O.

a)





Fonte: O autor.

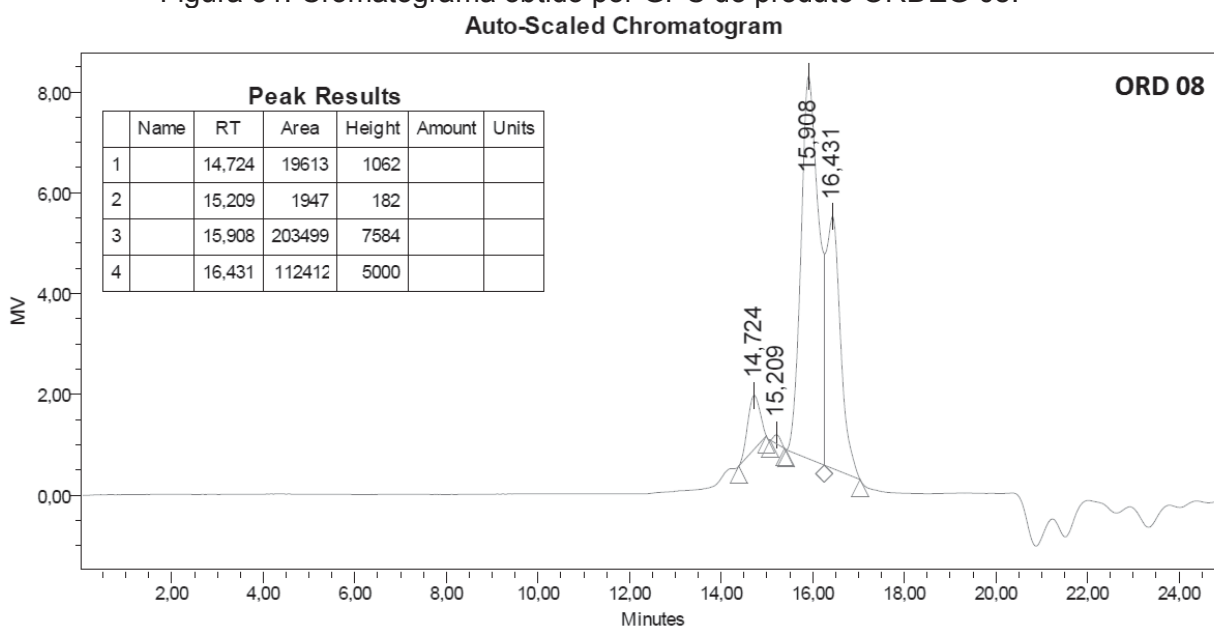
#### 5.3.1.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os resultados de GPC estão dispostos na Tabela 8 e um cromatograma típico está mostrado na

Figura 31. Os tempos de retenção dos produtos DAG e MAG apareceram em cerca de 15,20 e o do éster a partir de 16 min. O glicerol, um subproduto reacional, pode aparecer em um pico em 18 min, indicando a necessidade de uma segunda purificação do produto (cromatogramas no anexo). Pelos resultados obtidos, é possível verificar que a taxa de conversão em produto éster é diretamente proporcional ao consumo alto do triacilglicerol e baixo produção de monoacil e diacil (MAG+DAG). Nas reações nas quais o produto indicou a fração de TAG é muito alta (com tempo de retenção em cerca de 14,20 min, o produto éster de interesse é pouco encontrado. Foi possível observar, com os resultados da GPC (a partir das áreas dos picos obtidos no cromatograma da

Figura 31 e levando em consideração o tempo de retenção de cada fração de produto), que os produtos na proporção de 1:3 (óleo:DEG) apresentaram uma percentagem de triacilglicerol não reagido muito alta, o que sinaliza para um baixo rendimento de reação. Já os produtos de reação 1:6 (ORDEG 4,5,6) e 1:9 (ORDEG 7,8,9) não exibiram porcentagem significativa de produto de partida triacilglicerol, indicando que todo ele foi consumido e transformado em (DAG) diacilglicerol ou (MAG) monoacilglicerol ou éster.

Figura 31. Cromatograma obtido por GPC do produto ORDEG 08.



Fonte: A autora (2019).

Os resultados de GPC indicaram que os produtos das reações de proporção 1:9, (OR DEG 7, 8 e 9) tiveram em torno de 80% do triacilglicerol transformado em éster com fração baixa de MAG + DAG.

Tabela 8. Resultados quantitativos cromatográficos para os produtos TAG, DAG e MAG ou éster obtidos por GPC através da análise de área dos picos nos tempos de retenção referentes a cada fração de produto.

<i><b>Reação</b></i>	<i><b>TAG (%)</b></i>	<i><b>MAG+DAG (%)</b></i>	<i><b>ÉSTER (%)</b></i>
<b>OR DEG 1</b>	60,65	37,03	2,14
<b>OR DEG 2</b>	3,39	55,78	40,82
<b>OR DEG 3</b>	30,63	51,46	17,91
<b>OR DEG 4</b>	--	15,51	84,49
<b>OR DEG 5</b>	--	65,83	34,17
<b>OR DEG 6</b>	--	22,19	77,81
<b>OR DEG 7</b>	--	19,17	80,83
<b>OR DEG 8</b>	--	8,79	91,21
<b>OR DEG 9</b>	--	9,93	90,06

\*TAG: triacilglicerol, DAG: diacilglicerol, MAG: monoacilglicerol.

Sendo assim, foi determinado que as condições reacionais com maior fração de DEG levaram a um rendimento reacional maior, chegando nas reações 8 e 9, a mais de 90% de conversão em éster.

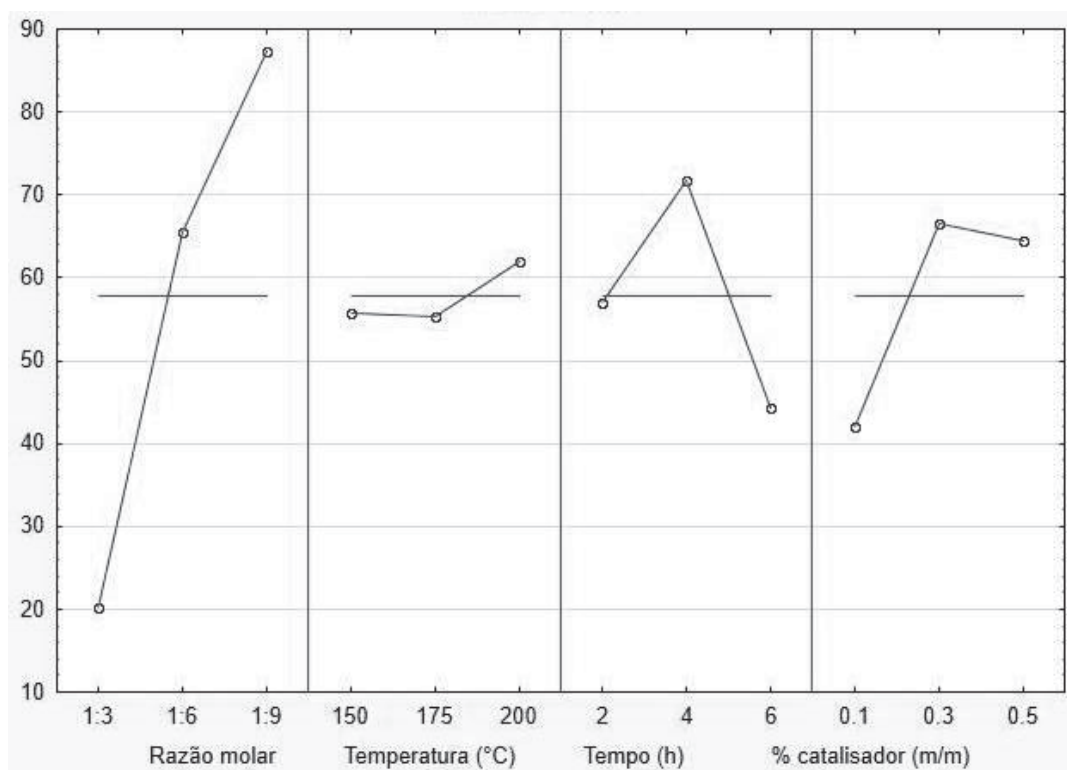
### 5.3.1.3 Análise do método estatístico robusto de Taguchi

De acordo com a análise do planejamento fatorial de Taguchi (

Figura 32) foi determinada a melhor condição reacional para produção de produtos que favorecem a conversão de OR em éster. A metodologia proposta por Taguchi, no início da década de 80, apresenta três objetivos principais: 1) projetar produtos robustos em relação às condições ambientais (condições fora do controle); 2) projetar e desenvolver produtos que sejam robustos à variabilidade de seus componentes (níveis); 3) minimizar a variabilidade em torno de um valor nominal. Com esses três objetivos, e tendo um planejamento com 4 variáveis de componentes e três níveis, é possível a realização de 9 experimentos, fazendo a análise dos resultados utilizando o software MatLAB 7.0.1. No eixo Y da

Figura 32, foi representado o rendimento experimental do produto éster (de acordo com o GPC). Já no eixo x estão as variáveis experimentais utilizadas (razão molar ou temperatura ou tempo ou % de catalisador). Os pontos experimentais obtidos são ligados como pontos de interação, a fim de facilitar a visualização das tendências experimentais que melhor se adequam ao método.

Figura 32. Análise do planejamento estatístico de Taguchi.



Fonte: A autora (2019).

Observando o gráfico de análise dos parâmetros e resposta, observa-se que a temperatura variante de 150 a 200°C tem uma resposta do planejamento muito similar, o que indica que a temperatura é uma variável que é independente das outras e, por consequência, não afeta significativamente a conversão. Também foi observado que o tempo de reação de 4 horas é o ideal, tendo em vista que tempo reacional maior leva à diminuição da resposta do planejamento e pouco tempo reacional não há conversão suficiente. Por fim, a proporção de catalisador deve ficar entre 0,3 e 0,5% para uma conversão maior em produto. Sendo assim, com as condições reacionais de razão molar de 9:1, temperatura e tempo de reação na faixa de 175 ou 200°C e 4 horas de reação e proporção ideal de catalisador de 0,5%, a possibilidade de obtenção de produto com maior conversão em éster é maior. A condição de reação ORDEG 8 é a que mais se encaixa dentro desses parâmetros ótimos, e essa condição foi otimizada chegando às proporções ótimas: proporção 9:1, 175°C, 4h de reação, 0,5% catalisador (Tabela 9).

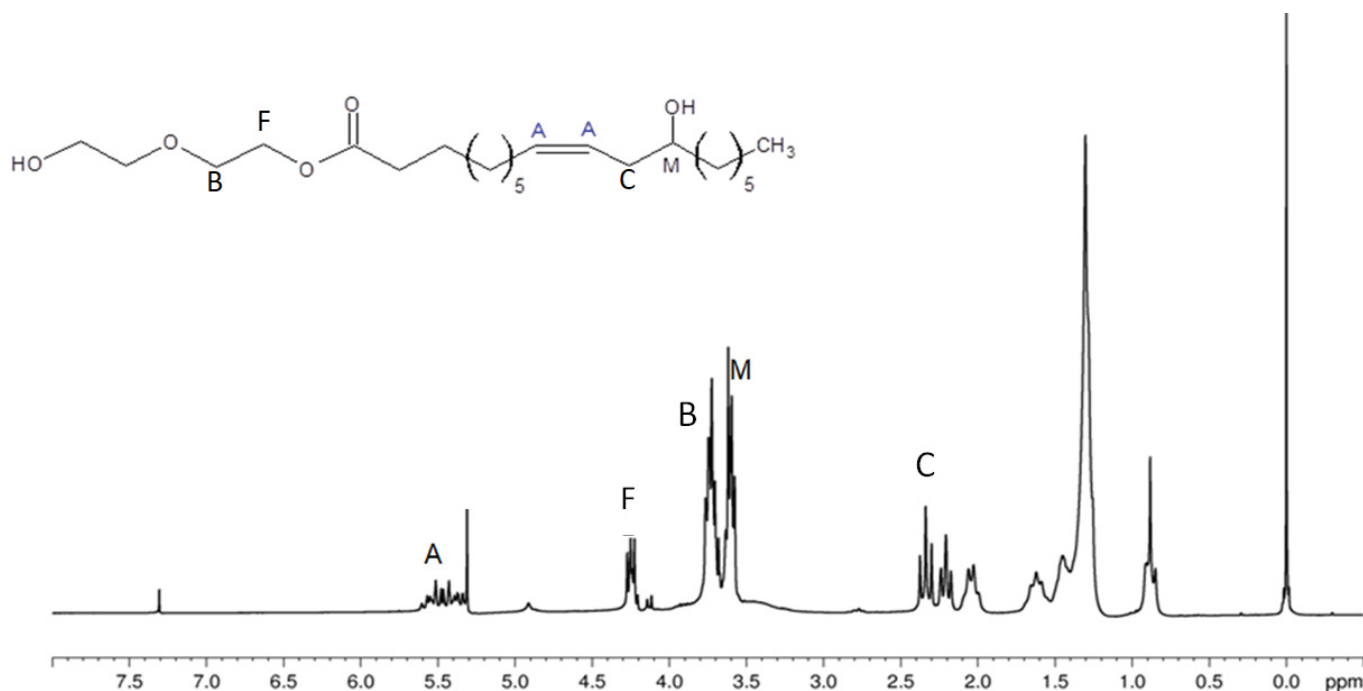
Tabela 9. Condição experimental ótima de acordo com o planejamento estatístico.

<b>Reação</b>	<b>Condição reacionais → Reação OR-DEG 8 foi otimizada de acordo com a resposta do planejamento</b>
ORDEG 8	Razão molar 1:9    Temperatura 175°C, Tempo 2h e catalisador 0,5%
ORDEG 8 otimizada	Razão molar 1:9    Temperatura 175°C, Tempo 4h e catalisador 0,5%

#### 5.3.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H)

Foi analisado o espectro de RMN de hidrogênio do óleo transesterificado ORDEG 8 (Figura 33), comparado com o espectro do óleo (Figura 22) com o objetivo de identificar mudanças na constituição do produto.

Figura 33. Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  do óleo de rícino transesterificado ORDEG 8,  $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz.



Fonte: A autora (2019).

Pode-se observar alguns valores dos deslocamentos do óleo transesterificado ORDEG 8 que tiveram uma mudança em relação ao OR (Tabela 10). Em F) o tripleto referente ao hidrogênio do carbono  $\text{CH}_2$  vizinho ao O teve valor alterado para 4,14 ppm, por se tratar da estrutura do DEG. B) tripleto referente ao H do carbono  $\text{CH}_2$  vizinho ao -O-. C) O hidrogênio do carbono próximo à hidroxila teve uma leve mudança no valor do deslocamento para 3,75 ppm. O mesmo se observa no hidrogênio vizinho à hidroxila (M). Por fim, em (A) 5,5 ppm observa-se o sinal referente aos H da insaturação (carbonos 9 e 10).

Tabela 10. Comparação dos dados de deslocamentos de OR com ORDEG de RMN de  $^1\text{H}$ .

Sinal	Deslocamento	tipo	Referência OR	ORDEG	H
A	5,50 ppm	quarteto	Cadeia ác. graxo	Cadeia ác. graxo	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
A'	5,30 ppm	quinteto	Fração glicérica	-	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCO}-\text{CH}_2-\text{O}-$
B'	4,10 ppm	duplo dubleto	Fração glicérica	-	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCO}-\text{CH}_2-\text{O}$
F	4,14 ppm	tripleto	-	DEG	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}$
C	2,25 ppm	tripleto	Cadeia ác. graxo	Cadeia ác. graxo	$=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}-$
M	3,60 ppm	quinteto	Cadeia ác. graxo	Cadeia ác. graxo	$-\text{CH}_2-\text{HOCH}-\text{CH}_2$

Através da ressonância magnética nuclear pôde-se verificar que o produto formado apresenta deslocamentos químicos que não foram observados nos espectros do óleo de rícino (F) sugerindo a formação de um novo composto, o ORDEG.

## 5.4 Caracterização do derivado esterificado ácido ricinoleico.

### 5.4.1 Índice de acidez.

O procedimento para determinação do índice de acidez foi realizado por titulação. Foram feitas triplicatas para as amostras de OR, AR e ARDEG. Os valores encontrados foram dispostos na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados dos índices de acidez para os produtos OR, AR e éster ARDEG.

Material	I.A calculado (%)	% éster total
<b>OR</b>	2,718 ( $\pm 0,35$ )	-
<b>AR</b>	87,77 ( $\pm 1,03$ )	-
<b>ARDEG</b>	9,135 ( $\pm 1,64$ )	90,87 ( $\pm 1,64$ )

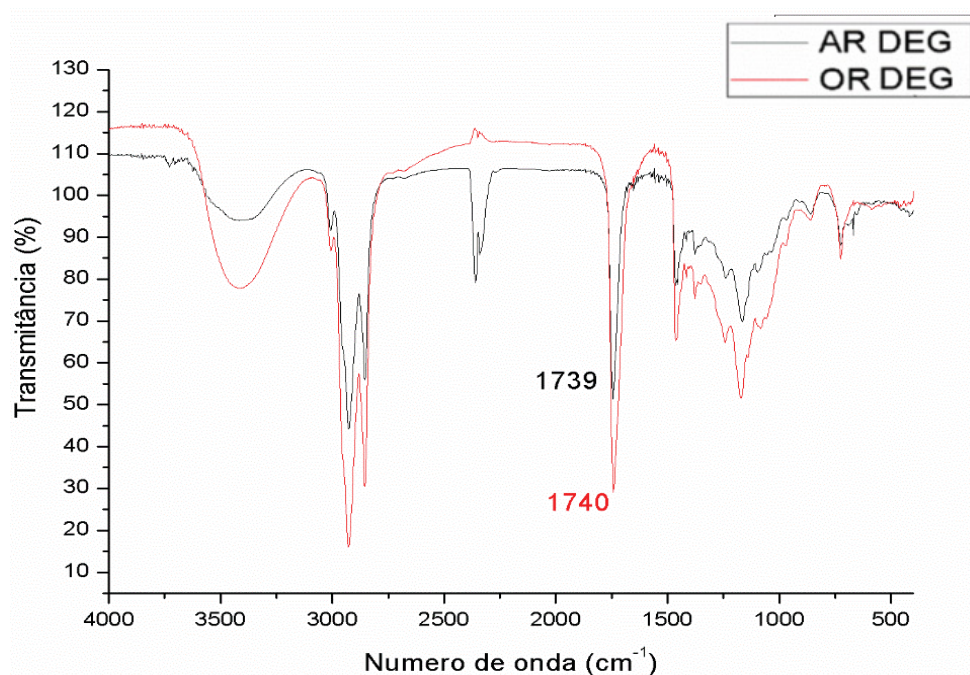
Os resultados obtidos indicam um índice de acidez de 10% para o ARDEG, levando conseqüentemente, à conversão de 90% do material ao derivado ARDEG.

### 5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

O espectro do derivado ARDEG é muito similar aos obtidos para os produtos ORDEG das reações de transesterificação, bem como aos do ácido ricinoleico e do óleo de rícino. Por exemplo, em 2926 a 2956 e 2854 a 2871  $\text{cm}^{-1}$  são observados os estiramentos axiais, assimétrico e simétrico de C-H de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Também foi observada a presença de uma banda em 3007  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é atribuída à deformação axial de C-H de alquenos. Já em 3500  $\text{cm}^{-1}$  está localizada a banda referente à deformação axial da ligação O-H, a ligação éster foi caracterizada pelas bandas em 1747  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à deformação axial da ligação C=O. Na Figura 34, estão os gráficos comparativos entre o espectro de uma das reações ORDEG com o espectro do ARDEG, em que os valores das bandas da ligação C=O nos respectivos espectros são muito próximos.



Figura 34. Comparação entre espectro de IVTF para os produtos ARDEG e ORDEG.

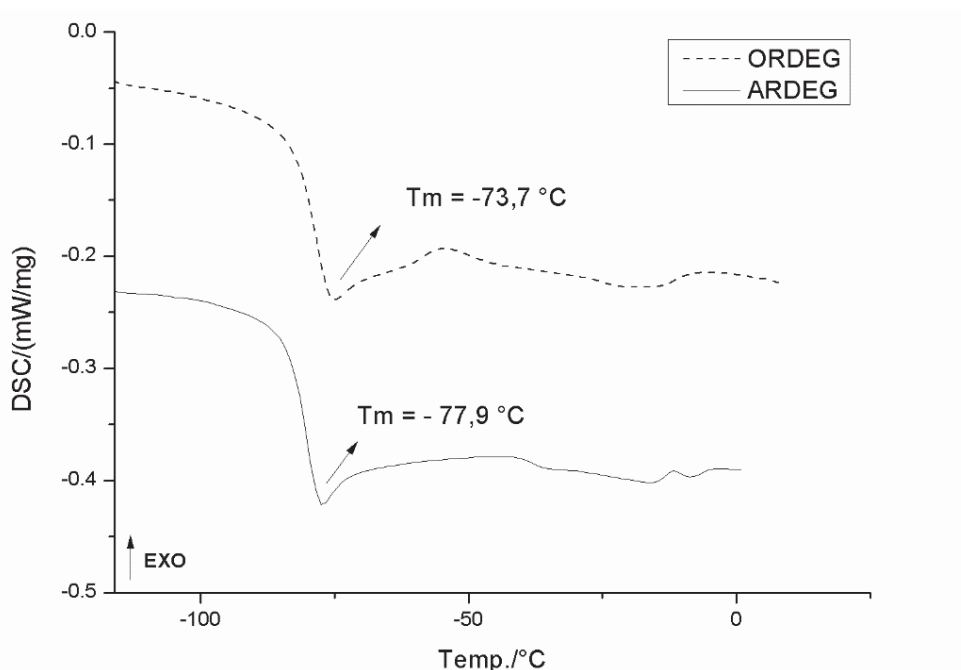


Fonte: A autora (2019).

#### 5.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram conduzidas as análises para os produtos ORDEG e ARDEG, como forma de comparação entre os ésteres formados. As curvas obtidas por DSC estão apresentadas na Figura 35.

Figura 35. Comportamento térmico dos ésteres (ARDEG e ORDEG). Dados obtidos por calorimetria (DSC)



Fonte: a autora (2020).



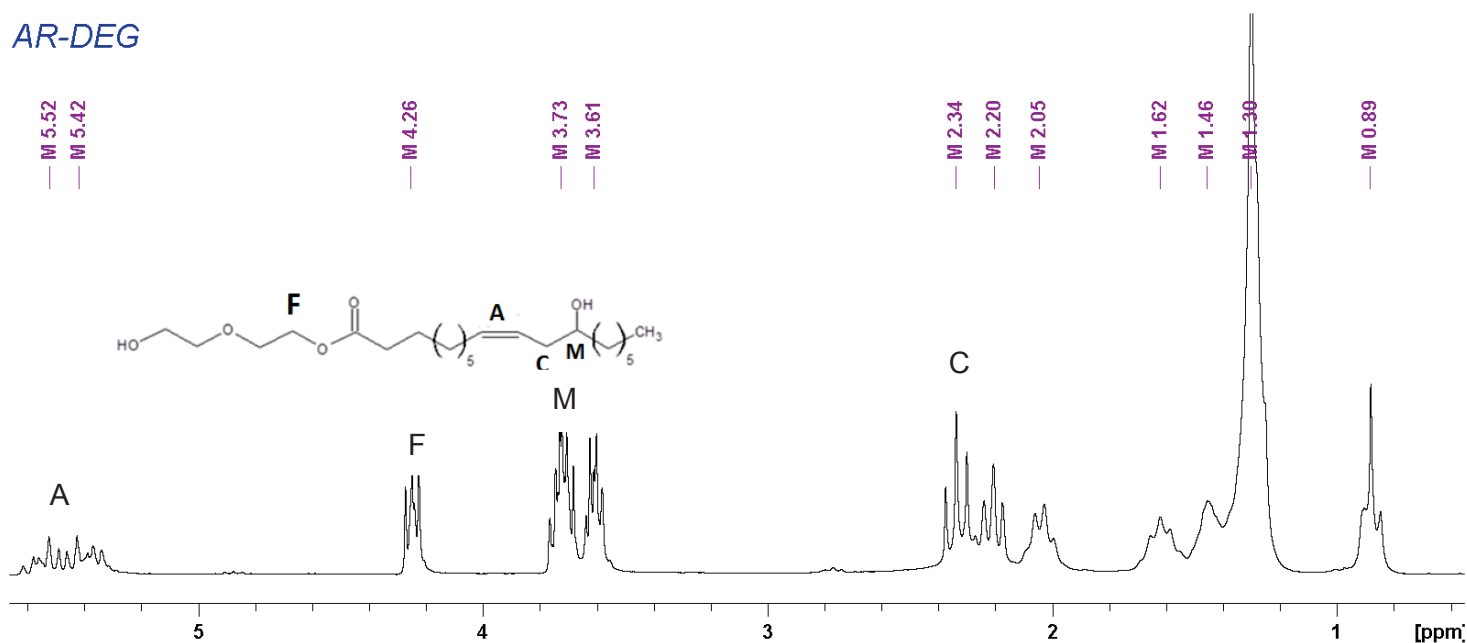
Foi observado que, em ambos os produtos, o valor das fusões ficaram em valores próximos, entre -74 e -78°C, indicando que a composição dos materiais tem grande semelhança. As diferenças observadas de 4 °C entre pode ser atribuída à mistura de ácidos graxos, MAG, DAG e TAG presentes no material proveniente da reação direta de transesterificação do óleo de rícino (ORDEG). Já no produto ARDEG, a mistura de subprodutos não existe, levando em consideração a presença majoritária (90%) de ácido ricinoleico no meio, frente à esterificação.

#### 5.4.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )

O espectro do produto ARDEG foi obtido por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 36). Os sinais foram identificados de acordo com o espectro do produto ORDEG (Figura 33) previamente analisado.

Figura 36. Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  do ácido ricinoleico esterificado com dietilenoglicol.  $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 MHz.

#### AR-DEG



Fonte: a autora (2019).

Comparando o espectro do ARDEG, com os dados do produto ORDEG, foi observado que os sinais característicos da estrutura (indicados com os mesmos códigos do produto ORDEG) estão presentes no derivado ARDEG, porém, os sinais estão mais limpos com menos sobreposição referentes aos subprodutos reacionais. Em F) o tripleto referente ao hidrogênio do carbono do grupo éster teve valor alterado para 4,14 ppm, por se tratar da estrutura do DEG. C) O hidrogênio do carbono próximo à hidroxila teve uma leve mudança no valor do deslocamento para 3,75 ppm. O mesmo se observa no

hidrogênio vizinho à hidroxila (M). Em 5,5 ppm observa-se o sinal referente ao H da insaturação. Os dados de comparação entre esses sinais e o ORDEG foram dispostos na Tabela 12.

Tabela 12. Comparação dos dados de deslocamentos de ARDEG com ORDEG de RMN de  $^1\text{H}$ .

<i>Sinal</i>	<i>Deslocamento</i>	<i>tipo</i>	<i>ORDEG</i>	<i>ARDEG</i>	<i>H</i>
A	5,50 ppm	quarteto	Cadeia ác. Graxo	Cadeia ác. graxo	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
A'	5,30 ppm	quinteto	-	-	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HC}-\text{CH}_2-$ $\text{O}-$
B	4,10 ppm	duplo dubleto	-	-	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HC}-\text{CH}_2-$ $\text{O}$
F	4,14 ppm	triplete	DEG	DEG	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ $\text{C}$
C	2,25 ppm	triplete	Cadeia ác. Graxo	Cadeia ác. graxo	$=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}-$
M	3,60 ppm	quinteto	Cadeia ác. Graxo	Cadeia ác. graxo	$-\text{CH}_2-\text{HOCH}-\text{CH}_2$

Assim, pode-se concluir que o produto sintetizado a partir do ácido ricinoleico, possui as características estruturais comprovadas por RMN, indicando que o produto esterificado ARDEG foi obtido.

## 5.5 Obtenção dos anidridos

A obtenção dos poliésteres foi idealizada a partir dos anidridos ftálico e succínico. Estes foram preparados no laboratório e foram analisados por determinação dos pontos de fusão e análise de espectroscopia por infravermelho a fim de se detectar a pureza dos materiais em estoque. Os materiais que estavam com pontos de fusão fora dos valores encontrados na literatura foram tratados e, após os devidos tratamentos, utilizados.

### 5.5.1 Ponto de fusão

Os pontos de fusão dos materiais foram obtidos e os valores para os anidridos antes e após purificação foram dispostos na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de ponto de fusão dos anidridos.

Anidrido	Temperatura (pré tratamento)	Temperatura (pós tratamento)	Temperatura Literatura
Maleico	170-173 °C	52-56 °C	52,8-55 °C*
Succínico	152-155 °C	117-120 °C	118-120°C**
Ftálico	129-132 °C	-	131-134°C

\*FENG, et al, 2012

\*\* MSDS (*materials safe data sheet*) Sigma Aldrich.

Os valores de temperatura de fusão observados na coluna de pré-tratamento (Tabela 13), são, de acordo com a literatura, referentes aos ácidos respectivos de cada

anidrido, ou seja, o anidrido provavelmente passou por uma hidrólise, total ou parcial, levando à uma mistura. Após a purificação, o P.F. determinado é condizente com o valor referente ao anidrido, sugerindo a eficiência do tratamento empregado.

### **5.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)**

Foram feitas as análises por IVTF dos materiais antes e após purificação. Os resultados foram comparados com dados da literatura (SDBS, 2019). No caso do anidrido maleico, a banda característica de sua formação (ligação C=O) é observada no produto na faixa de  $1708\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a formação de um anidrido cíclico.

No caso do anidrido succínico, três bandas na região de deformações axiais entre  $1650$  e  $1890\text{ cm}^{-1}$  são características do material. Comparando os dados obtidos (bandas em  $1691$ ,  $1793$  e  $1861\text{ cm}^{-1}$  referentes as ligações C=O e C-O) com as bandas indicadas no SDBS (*Spectral Database for Organic Compounds*), tem-se o indicativo de que houve a formação de um anidrido cíclico, que será utilizado como insumo na síntese dos poliésteres.

## **5.6 Caracterização dos poliésteres**

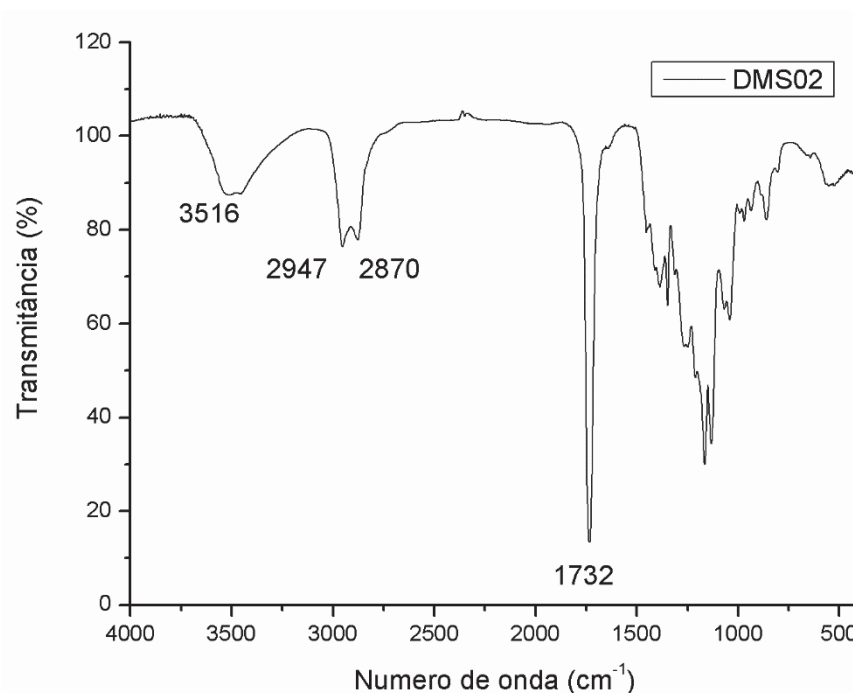
As primeiras reações de polimerização foram conduzidas com o derivado ORDEG 8 porque este produto foi obtido em maior quantidade. Por outro lado, este derivado ORDEG 8, apesar de ter um alto teor de éster, ainda possui uma quantidade de produtos [MAGs, DAGs, além de ácidos graxos livres (AGL)]. Estes podem levar a um poliéster com massa molar variada e de alta dispersão. O derivado ARDEG, por sua vez, tem sua composição mais definida, com menor teor de co-produtos, o que pode refletir nas propriedades resultantes do poliéster. Assim, a condição reacional mais favorável para preparação dos poliésteres, a partir do ORDEG, foi utilizada para o derivado ARDEG, como forma de produzir um polímero mais homogêneo.

Foram obtidos, preliminarmente, poliésteres derivados de DEG ou ORDEG com os anidridos ftálico, maleico ou succínico, variando a natureza do catalisador, temperatura e tempo reacionais. Os produtos se apresentaram como líquidos viscosos, característica de oligoésteres, além da coloração amarela escura. Na teoria, um material oligomérico são os que possuem massa molar na ordem de 500 a 6000 (AKCELRUD, L. 2007).

### 5.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Todos os produtos derivados das reações de policondensação em que foram empregados os anidridos succínico, ftálico e maleico, e os materiais DEG e OR-DEG, foram caracterizados previamente por IVTF em que em todos os casos, a banda da ligação C=O de ésteres ( $1728\text{-}1732\text{ cm}^{-1}$ ) está presente e em alta intensidade quando comparada às demais. As bandas características das ligações C=O do anidrido succínico em 1691, 1793 e 1861 não estão presentes no poliéster sintetizado, indicando seu consumo (Figura 37). Com os anidridos ftálico ou maleico o resultado foi semelhante. Os demais espectros de IVTF exibiram perfis semelhantes com mesmas bandas, e estão dispostos nos anexos.

Figura 37. Espectro de IVTF do oligoéster DMS02 (DEG + anidrido succínico).



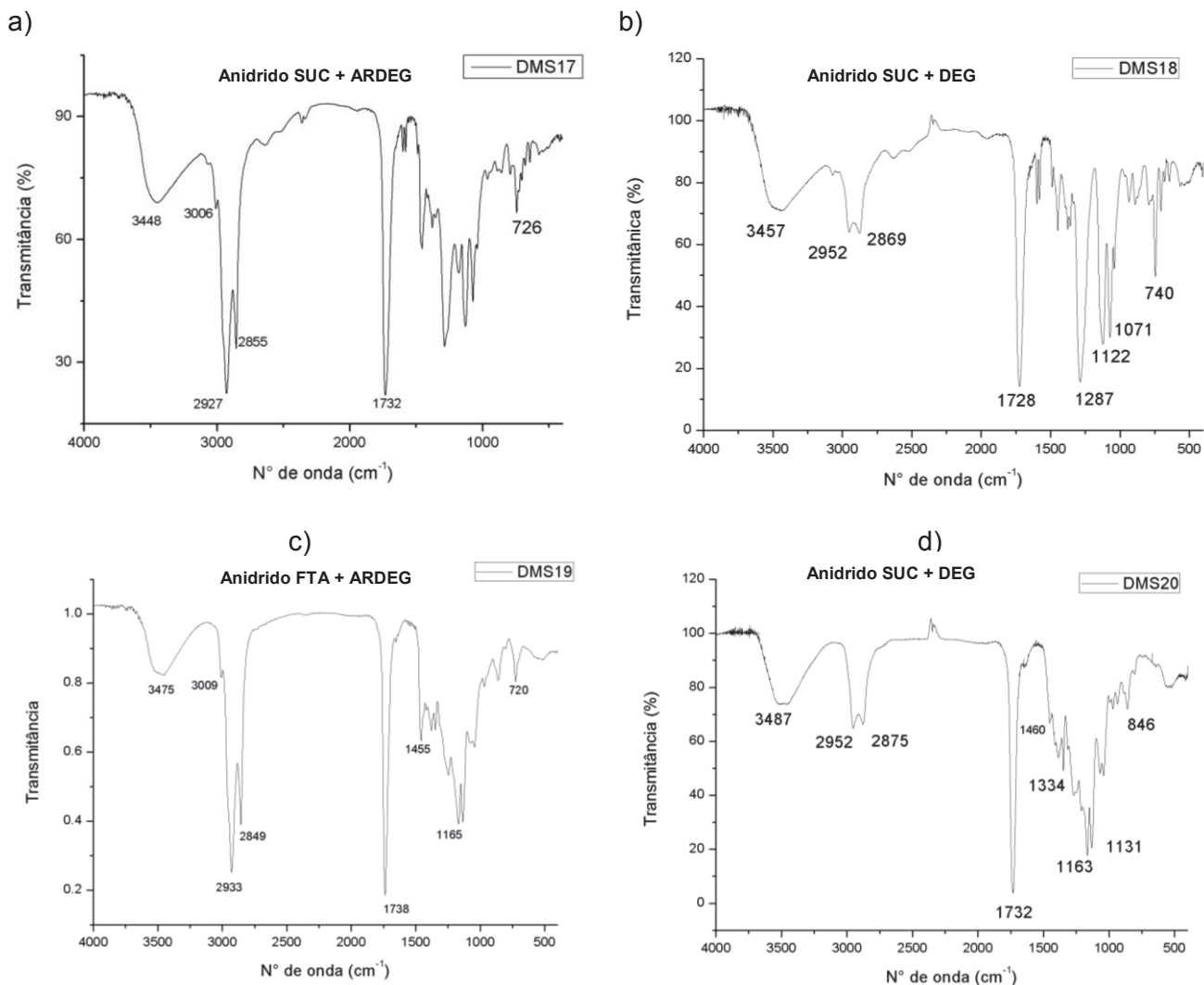
Fonte: A autora (2019).

Os produtos da segunda etapa de produção dos oligoésteres também foram caracterizados por IVTF. Os espectros obtidos podem ser observados na Figura 38.

Nos poliésteres à base de ARDEG, é possível observar bandas características da estrutura do éster e a confirmação da formação do poliéster. Em cerca de  $3450\text{ cm}^{-1}$  é observada a banda larga referente à ligação O-H das hidroxilas. Em cerca de  $3010\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda referente à deformação axial da ligação C-H de alquenos. Ambos os espectros possuem as bandas características da ligação C-H de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (entre  $2840$  a  $2935\text{ cm}^{-1}$ ) e, em cerca de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , está presente a banda referente a ligação C=O de

ésteres, confirmando a formação do poliéster. Além dessas bandas, em ambos os espectros foi verificada a banda em  $720\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação C-H de  $\text{CH}_2$  de cadeia longa ( $n>3$ ).

Figura 38. Espectros de IVTF dos poliésteres. a) DMS17; b) DMS18; c) DMS19; d) DMS20.



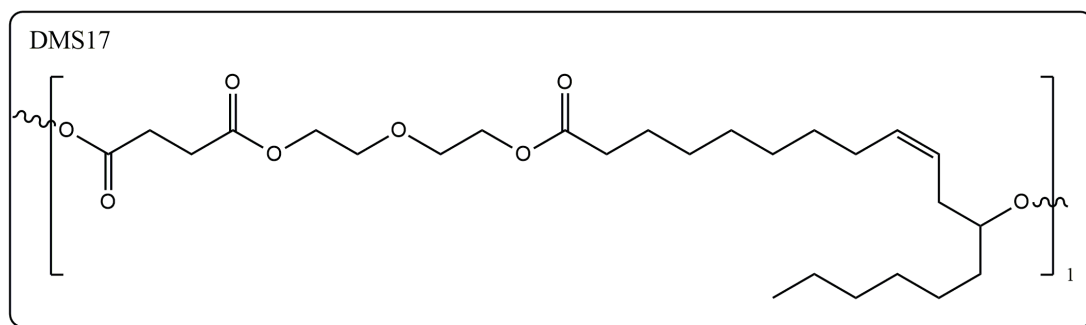
Fonte: A autora (2020).

Já, nos dois poliésteres à base de DEG, foi observada a banda da ligação O-H em cerca de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Ambos os espectros possuem as bandas características da ligação C-H de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (entre  $2840$  a  $2935\text{ cm}^{-1}$ ), e a banda referente à ligação C=O de ésteres aparece em menor absorbância, isso devido ao dietilenoglicol que foi utilizado como insumo na síntese.

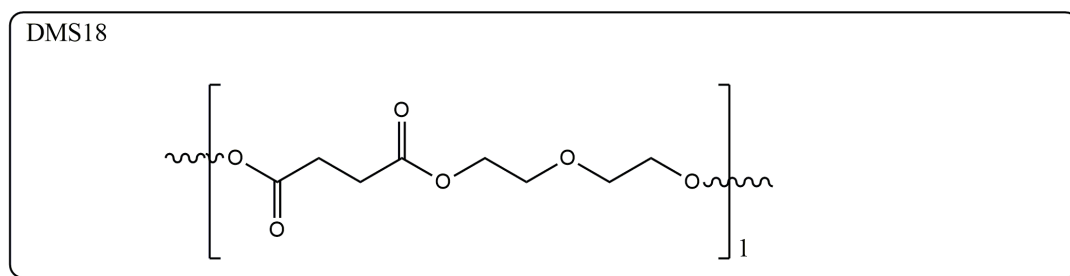
Um ponto interessante na comparação entre os quatro produtos, é a intensidade das bandas das ligações C-H de  $\text{CH}_2$  (entre  $2840$  a  $2935\text{ cm}^{-1}$ ). Nos produtos à base de DEG, essas bandas aparecem com uma intensidade muito baixa, o que é evidenciado

pela estrutura do poliéster que não possui cadeias longas de CH<sub>2</sub> (Figura 39). Já nos espectros dos produtos à base de ARDEG (que possui maior número de unidades de CH<sub>2</sub>), essas bandas exibem maior intensidade.

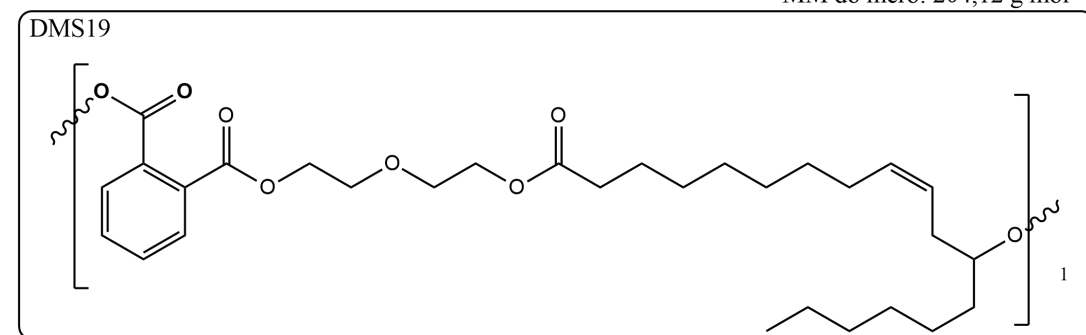
Figura 39. Estruturas dos meros dos poliésteres DMS17 a DMS20.



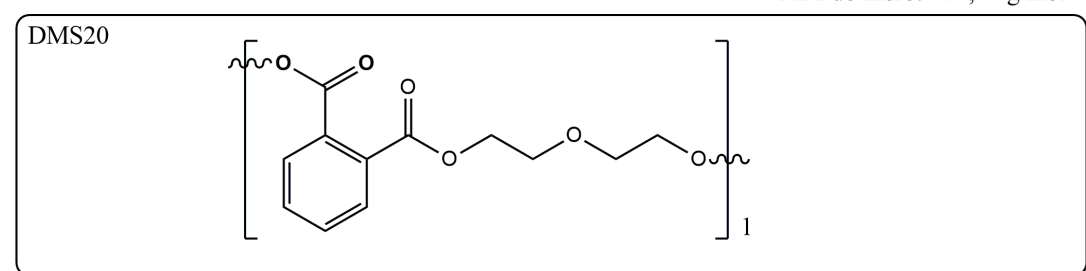
ARDEG + anidrido succínico  
MM do mero: 484,32 g mol<sup>-1</sup>



DEG + anidrido succínico  
MM do mero: 204,12 g mol<sup>-1</sup>



ARDEG + anidrido ftálico  
MM do mero: 533,46 g mol<sup>-1</sup>

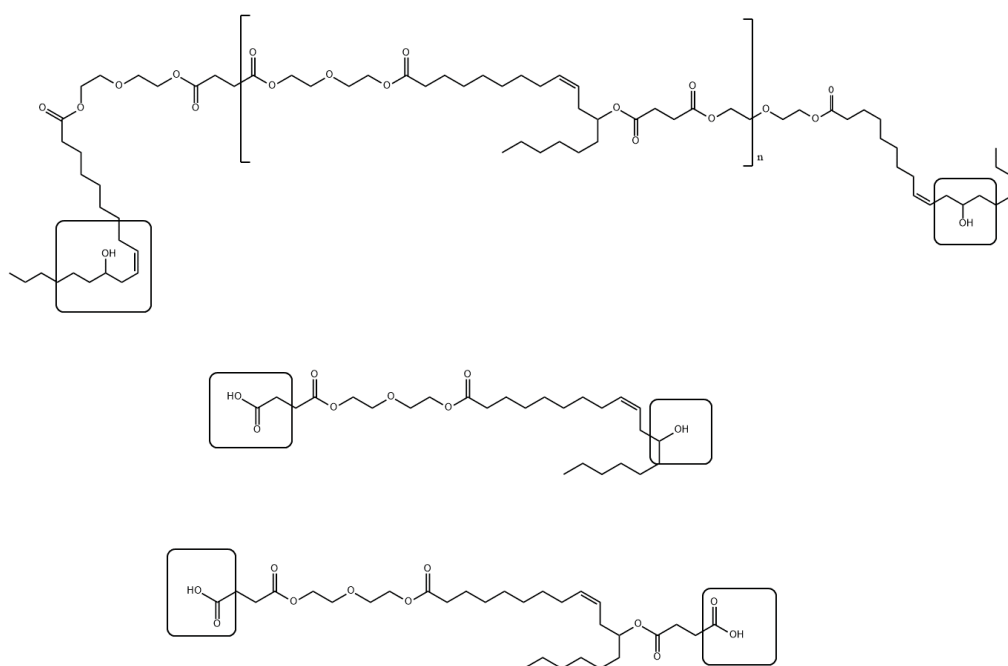


DEG + anidrido ftálico  
MM do mero: 253,10 g mol<sup>-1</sup>

Fonte: A autora (2020).

As terminações de oligoésteres empregados como plastificantes podem influenciar no desempenho do aditivo. As terminações –OH, em alguns materiais encontrados na literatura, promovem incompatibilidade com a matriz polimérica empregada, diminuindo o efeito da plastificação, o que pode resultar na exsudação do plastificante. As estruturas dos oligoésteres desenvolvidos no presente trabalho podem ter as seguintes propostas de terminação: -RCOOH e –OH; duas terminações –OH ou duas terminações -RCOOH. (Figura 40).

Figura 40. Possíveis terminações dos poliésteres.



Fonte: A autora (2019).

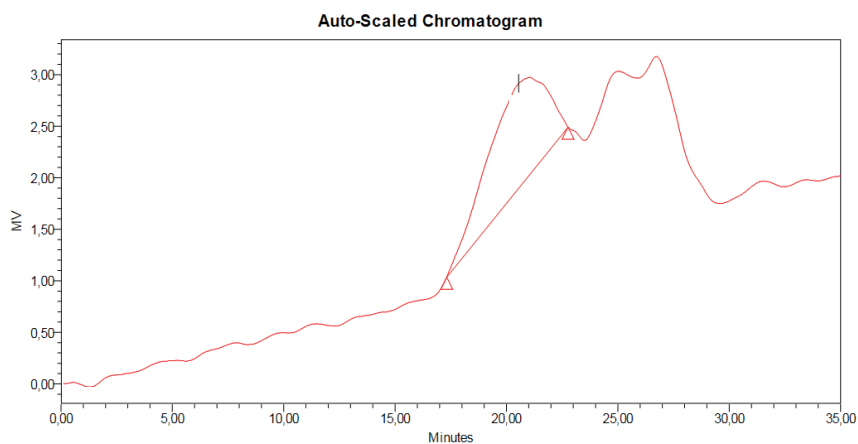
Em todos os produtos, existe a banda larga referente à hidroxila, indicando que o material possui como terminações principais as hidroxilas, ou que ainda carboxilas terminais podem estar presentes. Como já mencionado, as –OH terminais dificultariam a utilização como plastificante em matrizes que possuem incompatibilidade com –OH, por exemplo o PVC. Já para o PHBV, essas hidroxilas são favoráveis e ajudam na incorporação do material devido à alta interação intermolecular formada, assim como as carboxilas.

### 5.6.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Foram analisados os poliésteres por cromatografia para determinação dos valores das massas molares (MM). Os cromatogramas apresentaram um pico (ou um conjunto de picos, no caso de várias MM) no tempo de 21 minutos e dois picos referentes aos

monômeros em 25 e 27 minutos (Figura 41). Os resultados dos poliésteres DMS01 a 14 foram dispostos na Tabela 14, e os demais cromatogramas estão nos anexos.

Figura 41. Cromatograma obtido por GPC para o poliéster DMS 02 (DEG+anidrido succínico).



Fonte: Equipamento.

Tabela 14. Dados referentes ao valor de massa molar obtido por cromatografia de permeação em gel para os oligoésteres DMS01 a DMS14.

Reação	Razão Diol	Razão anidrido*	MM ponderal média (Mw)	MM média (Mn)	Mol Mero **	n	Mw/Mr
DMS01	2 (DEG)	1 AS	1354	916	207	4	1,47
DMS02	2 (DEG)	1 AS	1819	1233	207	5	1,47
DMS03	2 (DEG)	1 AS	958	748	207	3	1,28
DMS04	2 (ORD -08)	1 AS	3677	3410	494	6	1,07
			2177	2170		5	1,00
			2033	1310		4	1,55
			1155	991		3	1,16
DMS05	2 (ORD- 08)	1 AS	NA	NA	NA	NA	NA
DMS06	2 (DEG)	1 MAL	4261	3556	205	17	1,20
			1164	957		5	1,21
			455	454		2	1,00
			1155	695		3	1,66
DMS07	2 (DEG)	1 MAL	1653	1011		4	1,63
DMS08	1 (ORD 08)	1 AF	1593	1046	520	2	1,52
DMS09	1 (ORD 08)	1 AF	1702	1026		2	1,66
DMS10	2 (ORD 08)	1 AF	1680	1070		2	1,57
DMS11	2 (ORD 08)	1 AF	1845	1182		2	1,56
DMS12	2 (DEG)	1 AF	803	665	257	3	1,20
DMS14	2 (ORD 08)	1 AF	1680	1168	520	2	1,43



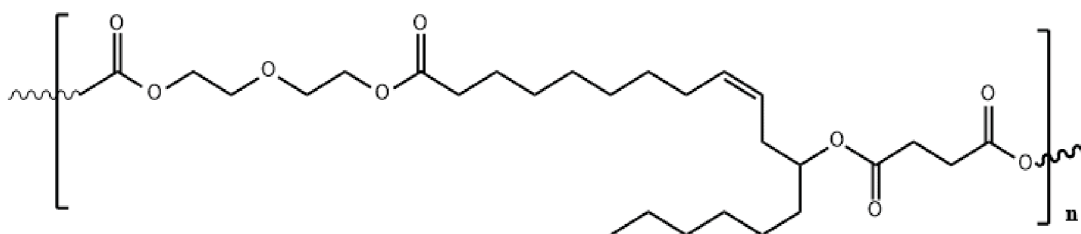
\* AS = succínico; MAL = maleico; AF = ftálico.

\*\* mol de mero com uma cadeia de anidrido e uma de diol.

Os 4 poliésteres sintetizados a partir do ARDEG ou do DEG foram analisados pela mesma técnica. A massa molar foi calculada empregando a curva de calibração com  $R^2 = 0,9983$ , mostrada nos Anexos.

Os resultados do GPC indicaram que os poliésteres são oligoméricos, o que já era esperado, considerando o aspecto visual. Na Figura 42 está indicada a possível estrutura de um mero de um poliéster à base de anidrido succínico e ORDEG.

Figura 42. Estrutura de um possível mero de poliéster derivado de anidrido succínico com ORDEG.



Fonte: A autora (2019).

A proposta inicial deste trabalho era a obtenção de poliésteres de massa molar mais elevada, para o uso em embalagens ou outros fins em que se requer um poliéster no estado sólido. Os polímeros obtidos, no entanto, apresentaram massa molar baixa e uma variação nos valores da dispersão, inviabilizando a aplicação indicada na idealização do projeto.

De maneira geral, polímeros obtidos por condensação precisam de tempos muito longos ou condições de reação mais severas para que seja alcançada uma massa molar elevada. A avaliação dos resultados indica que foi observada uma variação nos valores de massa molar, dependendo das condições e dos reagentes empregados: os polímeros DMS04 e DMS06 apresentaram maior massa molar, mas maior dispersão, enquanto o DMS 03 e DMS 12 resultaram em materiais com menor massa molar, porém menos dispersos (Tabela 13).

A obtenção dos oligoésteres e a variação da massa molar, assim como a dispersão, para este caso em específico, pode estar relacionada a vários fatores, tais como a reatividade dos anidridos empregados, o tamanho das cadeias do derivado ORDEG que pode aumentar a mobilidade do polímero final, quando comparado ao DEG; o acesso às terminações reativas OH, comparando ORDEG com DEG, a reatividade diferenciada das hidroxilas presentes nos derivados ORDEG e DEG já que as hidroxilas atuam como nucleófilo nas reações de condensação, assim como o impedimento estérico

promovido pelas hidroxilas secundárias presentes apenas no ORDEG. Além disso, também pode ser citado o aumento do efeito estéreo imposto pela estrutura cis do derivado ORDEG.

De acordo com o trabalho de Totaro, et al (2014), a presença de uma longa sequência de carbonos  $sp^3$  ( $\sim CH_2\sim$ ) das cadeias dos derivados de óleo de rícino (nesse caso ORDEG), não permite a obtenção de uma polimerização organizada. O tamanho da cadeia do éster do ácido ricinoleico-DEG ( $MM:386 \text{ g mol}^{-1}$ ) e a presença de carbono  $sp^2$  da dupla ligação no carbono 9, que está em cis, ainda confere uma dificuldade de ordenação durante a polimerização, devido à impossibilidade de movimentação dos orbitais desse carbono  $sp^2$  que não possuem giro livre. Além disso, dependendo da ordem de polimerização, alguns materiais podem ter ramificações provenientes das cadeias dos anidridos em polimerização com a hidroxila presente no carbono 12, o que aumenta ainda mais o impedimento estéreo.

A avaliação dos resultados de GPC (Tabela 13) indicou qual a condição de reação ideal para a obtenção do oligoéster a partir do derivado ARDEG com menor polidispersão. Sendo assim, foram realizadas as reações de síntese dos oligoésteres a partir do ARDEG com anidrido succínico e ftálico nas condições de reação 4.

Os resultados obtidos por GPC dos quatro produtos (17 a 20) mostram que os produtos derivados de ARDEG possuem massa molar mais alta em comparação aos derivados de DEG (Tabela 15). Isso indica que a estrutura do ARDEG, por si só, já fornece uma cadeia mais longa ao polímero. Além disso, os poliésteres foram preparados na razão mássica de 1 de anidrido para 2 de DEG ou ARDEG. Como a razão escolhida foi mássica e não molar, existe, no meio, um maior número de terminações OH disponíveis nas reações empregando DEG do que aquelas empregando ARDEG. Assim, não sobram terminações COOH para reagir com o DEG, limitando o crescimento da cadeia, o que também implicou no aumento na dispersão.

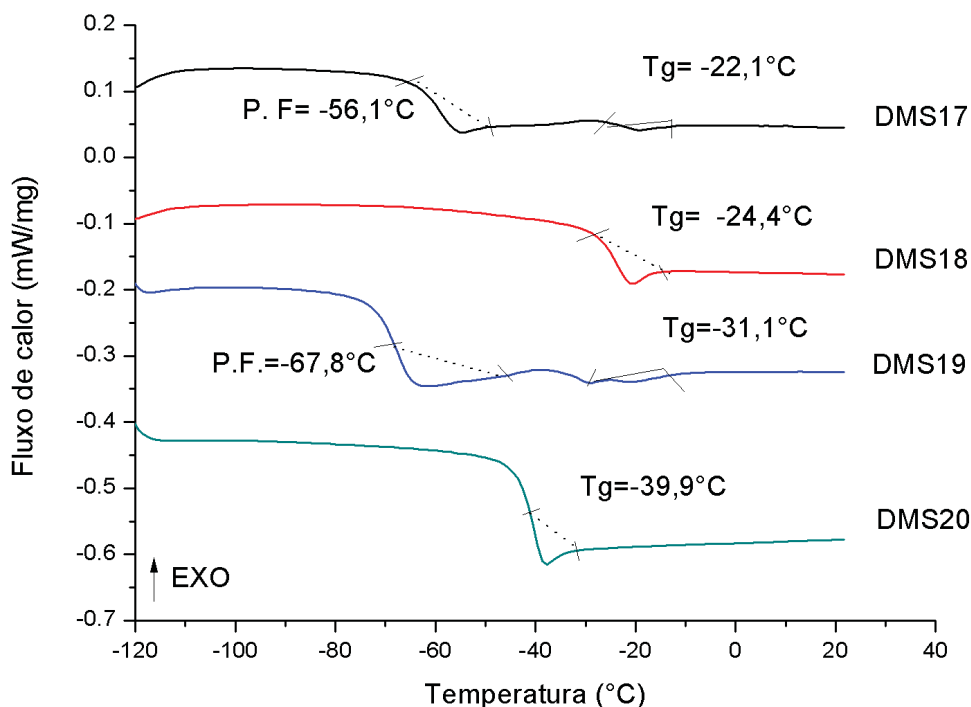
Tabela 15. Valores de massa molar obtidos por análise cromatográfica (GPC), para os poliésteres DMS 17 - DMS 20.

Reação	Razão Diol	Razão anidrido*	MM ponderal média (Mw)	MM média (Mn)	Mol Mero ***	n	Mw/Mn.
<b>DMS17</b>	2 (ARDEG)	1 AS	2084	1850	484,32	4	1,12
			750	653		1	1,14
<b>DMS18</b>	2 (DEG)	1 AS	820	745	204,12	4	1,10
			354	342		1	1,03
			174	174		1	1,05
<b>DMS19</b>	2 (ARDEG)	1 AF	1872	1618	533,46	4	1,15
			672	623		1	1,07
<b>DMS20</b>	2 (DEG)	1 AF	1574	1433	253,10	6	1,09
			651	589		3	1,10

### 5.6.3 Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos oligoésteres.

Os poliésteres sintetizados à base de ARDEG e DEG (17 a 20) foram caracterizados por DSC, e os valores de Tg foram indicados na Figura 43.

Figura 43. Curvas de calorimetria obtidas por DSC dos poliésteres.



Fonte: A autora (2020).

Nas curvas apresentadas, observa-se que o valor de Tg (transição vítrea) ficou na faixa de -40 a -20°C. Estes valores de Tg, bem abaixo da temperatura ambiente, estão de acordo com o aspecto físico de poliésteres oligoméricos. No trabalho de Totaro et al de 2014, poliésteres derivados de ácido ricinoleico tiveram suas Tgs determinadas e foram obtidos valores entre -34 e -67°C, sendo esse último referente ao poli(ácido ricinoleico). Os autores justificaram esses baixos valores devido ao tamanho da cadeia carbônica, que aumenta a flexibilidade do material polimérico, reduzindo a Tg.

Os poliésteres 18 e 20 são os derivados apenas de DEG. Nestes dois poliésteres é observado apenas um valor de Tg, (-24 e -39°C respectivamente). Esse valor pode ser explicado pela baixa massa molar. Essa característica é explicada pela dificuldade de encontro das terminações hidroxilas (-OH) presentes na cadeia do DEG com as carboxilas disponíveis para aumento da cadeia, isso ocorre devido ao tamanho pequeno da molécula de DEG.

Os poliésteres 17 e 19 são derivados do éster ARDEG (com ponto de fusão de -78°C). Nos oligoésteres, existe uma transição na região entre -56 e -68, sendo que essa

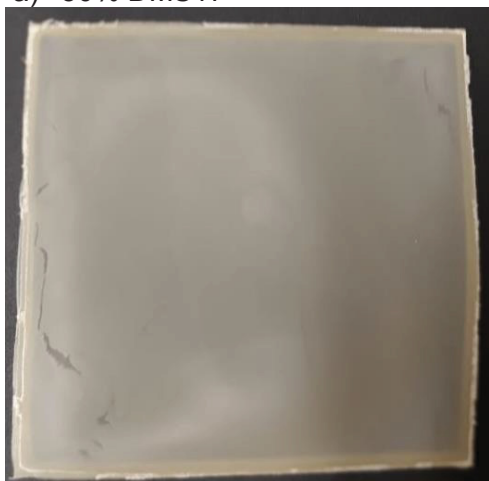
pode ter correlação com o perfil térmico do ARDEG. Também foi observado um evento térmico sendo esse a possível Tg do poliéster em -22 e -31°C respectivamente.

### 5.7 Caracterização dos filmes poliméricos de PHBV puro e com plastificante oligomérico.

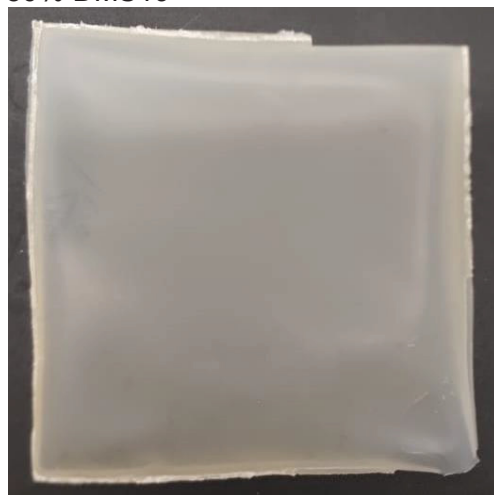
Os filmes poliméricos foram obtidos pela solubilização de 2 g de polímero com uma porcentagem de aditivo entre 5 e 50%, utilizando, como plastificantes, os poliésteres DMS17 a 20. Em sua maioria, os filmes apresentaram características homogêneas, sem exsudação do plastificante e, ainda, uma opacidade mais alta em comparação com o PHBV puro (crescente com maior teor de plastificante). Na Figura 44, estão dispostos um filme de cada composição.

Figura 44. Aspectos dos filmes obtidos em cada composição com a maior porcentagem de aditivo. a e b) 50%. c e d) 15%.

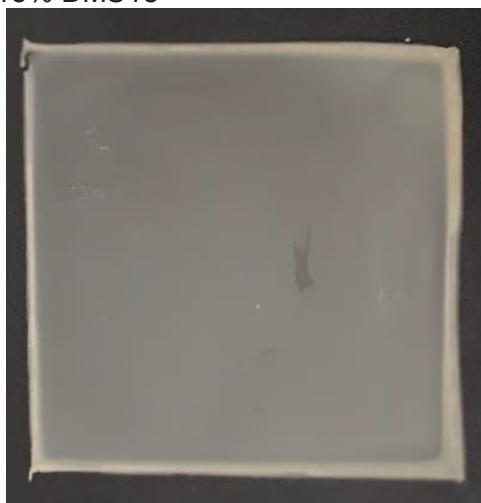
a) 50% DMS17



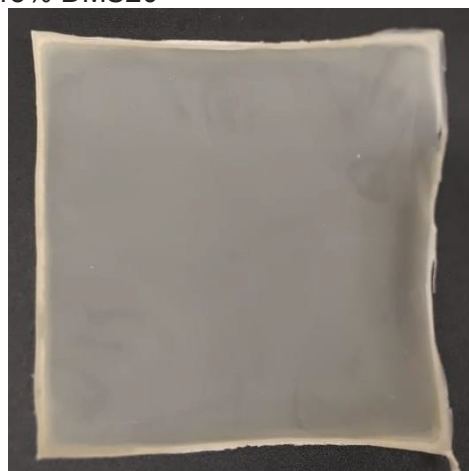
b) 50% DMS19



c) 15% DMS18



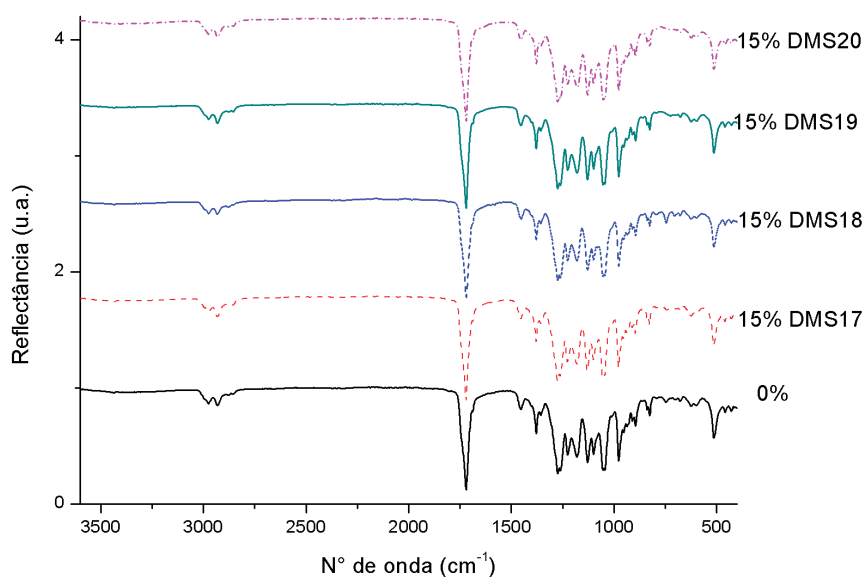
d) 15% DMS20



### 5.7.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho dos filmes de PHBV

O espectro do filme de PHBV, assim como os espectro das composições com plastificantes (Figura 45), mostraram as mesmas bandas, características de suas estruturas, como a deformação axial de  $-C-H$  em  $2987\text{ cm}^{-1}$ , deformação axial de ésteres alifáticos saturados em  $1732\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular assimétrica de da ligação  $CH$  em  $1454\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular de da ligação  $CH$  referente aos grupos metila  $CH_3$  em  $1389\text{ cm}^{-1}$ , a deformação correspondente aos  $C-O-$  de ésteres saturados entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular no plano de  $C-H$  em  $1059\text{ cm}^{-1}$  (SENHORINI, G. A, 2010), (SILVERSTEIN et al., 2007). Por IV não é possível fazer a análise da incorporação do plastificante, isso porque no oligoéster, bandas características das ligações  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $C=O$  também estão presentes assim como no PHBV puro, o que acaba levando a uma sobreposição de bandas e a impossibilidade de verificar a presença ou não do aditivo no polímero.

Figura 45. Comparação entre os espectros de IVTF do PHBV puro frente às composições com plastificante.



Fonte: O autor.

### 5.7.2 Difratometria de raio-X (DR-X) dos filmes de PHBV

Para o PHBV puro, observaram-se os seguintes valores de  $2\theta$  correspondentes aos respectivos planos cristalinos:  $13,5^\circ(020)$ ,  $16,9^\circ(110)$ ,  $20^\circ(101)$ ,  $21,6^\circ(111)$ ,  $25,5^\circ(121)$  e  $30,8^\circ(200)$  (SENHORINI, G. A, 2010).

Para análise da área dos picos cristalinos, foi utilizado o método de separação simples de áreas, que consiste em subtrair a área do pico cristalino da fração total do pico no difratograma, em relação à área amorfa em mesmo ângulo (CAROLINO, A. S, 2017). Para a realização desta análise, foi feita a integração das áreas dos picos com e

sem linha de base de cada um. Esse procedimento foi realizado utilizando o software ACD/Spec Manager 6.0, e as integrações de todos os DR-X estão dispostos nos anexos.

A equação utilizada para o calculo da cristalinidade (em %) é a seguinte:

Equação 4. 
$$Cr = 100x \frac{A_c}{A_c + A_a}$$
 sendo:

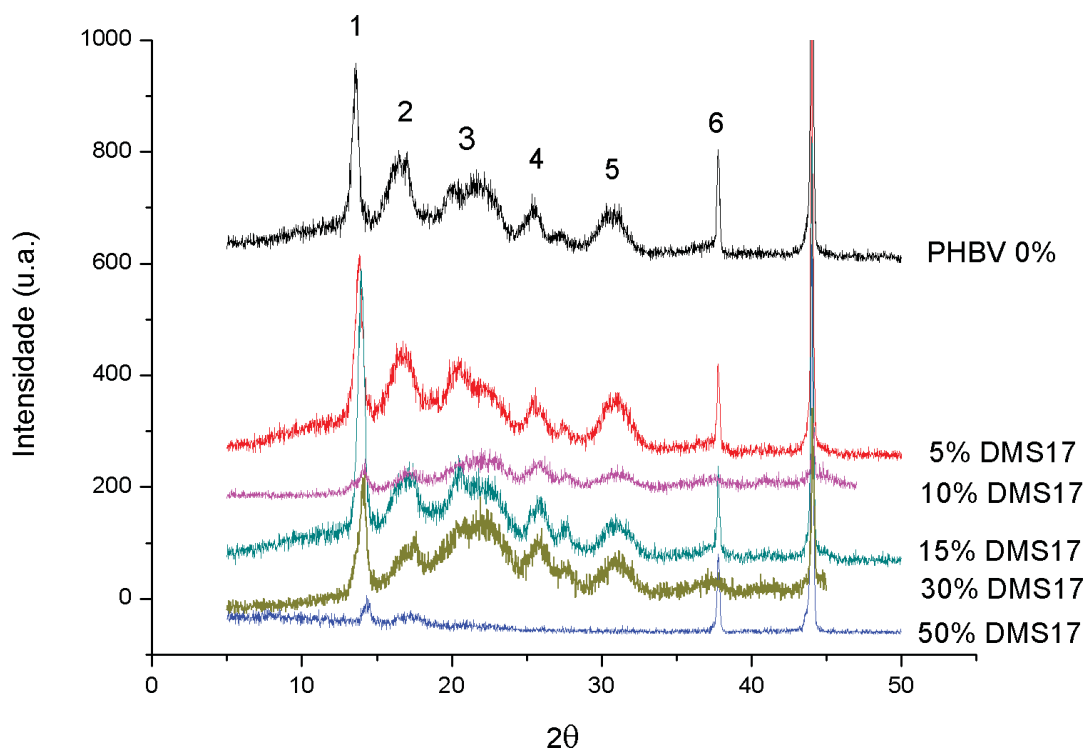
Cr= cristalinidade

A<sub>c</sub>= área cristalina

A<sub>a</sub>= área não cristalina

Pela análise dos ângulos dos picos cristalinos, foi determinado que, em todas as composições, os valores de ângulo 2 θ se mantiveram igual aos do PHBV puro, indicando que a adição de plastificante não altera os picos cristalinos. Porém, pode ser observada uma diferença entre as áreas dos picos cristalinos e a respectiva fração da região amorfa, que, à medida que se é adicionado o plastificante, aparentemente, é alterada. Quanto menor a área dos picos cristalinos observados no DRX, menos rígido o material vai se apresentar. Por consequência, a área amorfa do material será maior. Na Figura 46 está disposto o gráfico de DR-X dos materiais com o poliéster DMS17 (ARDEG+anidrido succínico).

Figura 46. Difratomogramas de DR-X revelando os perfis dos filmes do PHBV com o poliéster DMS17 (ARDEG + anidrido succínico).



Fonte: O autor.

Nas tabelas a seguir, (Tabelas 16 a 19) estão dispostos os dados resultantes das análises de cristalinidade, comparando os picos cristalinos nos filmes de PHBV aditivado com os do PHBV puro. Em cada tabela, foram calculadas as diferenças entre as áreas integradas dos picos, esse valor encontrado está descrito como  $\Delta$  em todas as tabelas e indica a diminuição ou aumento da cristalinidade.

Tabela 16. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS17 (ARDEG + AS).

Pico	PHBV	5%	$\Delta$ (%)	10%	$\Delta$ (%)	15%	$\Delta$ (%)	30%	$\Delta$ (%)	50%	$\Delta$ (%)
1	55,7	48,1	-7,5	61,0	+5,4	66,2	+10,5	67,4	+11,7	60,6	+4,9
2	44,0	31,5	-12,5	49,5	+5,5	32,6	-11,4	63,4	+19,4	32,9	-11,0
3	48,9	39,2	-9,6	49,5	+0,7	43,3	-5,6	49,8	+0,9	36,2	-12,6
4	44,4	30,7	-13,6	49,5	+5,2	47,2	+2,8	47,1	+2,8	41,8	-2,5
5	57,4	54,3	-3,1	56,6	-0,7	52,4	-4,9	51,7	-5,6	49,0	-8,3
6	65,3	53,0	-12,2	49,0	-16,2	41,0	-24,2	83,1	+17,9	28,2	-37,0

Tabela 17. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS18 (DEG + AS).

Pico	PHBV	5%	$\Delta$ (%)	10%	$\Delta$ (%)	15%	$\Delta$ (%)
1	55,7	59,3	+3,6	61,4	+5,7	54,5	-1,1
2	44,0	44,1	+0,1	39,3	-4,7	33,6	-77,6
3	48,9	46,1	-2,8	40,1	-8,8	42,3	-6,5
4	44,3	37,1	-7,2	43,3	-1,0	32,8	-11,5
5	57,4	54,4	-3,0	57,6	+0,2	43,3	-14,0
6	65,2	37,2	-28,0	62	-3,3	48,4	-16,9

Tabela 18. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS19 (ARDEG + AF).

Pico	PHBV	5%	$\Delta$ (%)	10%	$\Delta$ (%)	15%	$\Delta$ (%)	30%	$\Delta$ (%)	50%	$\Delta$ (%)
1	55,7	50,3	-5,4	59,2	+3,5	58,3	+2,6	57,7	+2,1	47,2	-8,4
2	44,0	34,0	-10,0	43,2	-0,8	39,6	-4,4	32,9	-11,2	31,1	-12,9
3	48,9	32,4	-16,5	45,8	-3,1	41,2	-7,6	47,5	-1,4	44,0	-4,9
4	44,4	46,4	+2,1	38,8	-5,5	37,2	-7,1	52,9	+8,6	42,2	-2,1
5	57,4	53,1	-4,2	57,8	+0,5	42,4	-14,9	58,2	+0,8	50,3	-7,1
6	65,2	64,0	-1,2	51,9	-13,3	52,3	-12,9	52,7	-12,6	37,9	-27,3

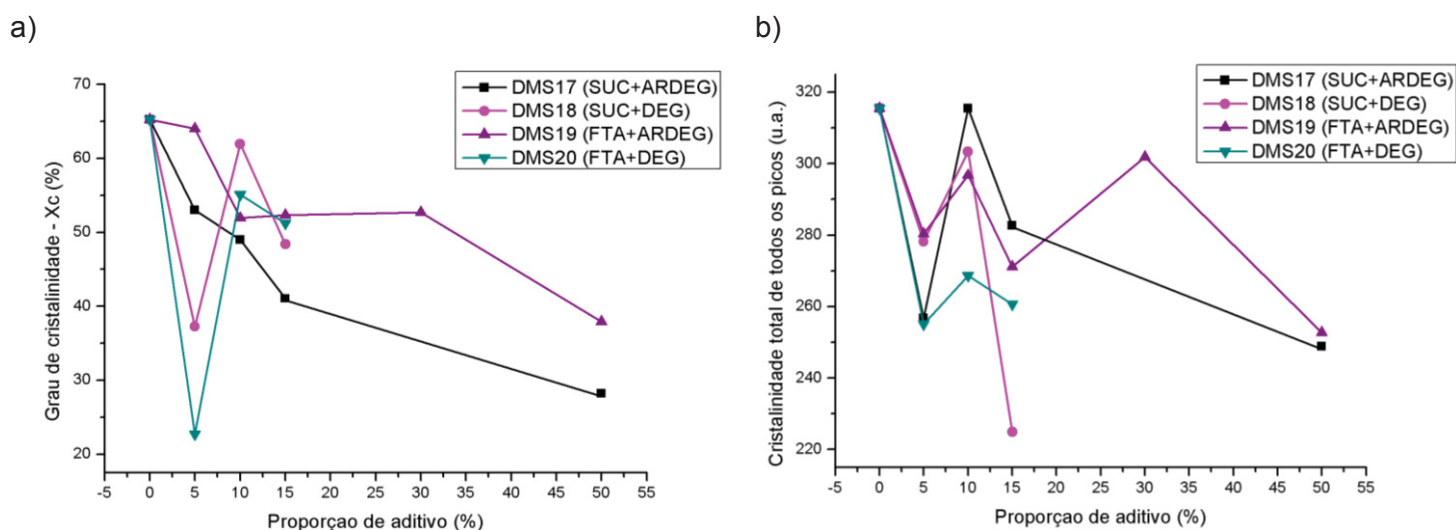
Tabela 19. Determinação da cristalinidade por diferença das áreas integradas dos picos cristalinos (em porcentagem) entre as composições de DMS20 (DEG+ AF).

Pico	PHBV	5%	$\Delta$ (%)	10%	$\Delta$ (%)	15%	$\Delta$ (%)
1	55,7	56,9	+1,2	54,8	-0,9	53,9	-1,7
2	44,0	46,2	+2,2	39,2	-4,8	30,1	-13,9
3	48,9	33,9	-15,0	35,6	-13,3	37,8	-11,1
4	57,4	55,4	-2,0	49,8	-7,5	49,7	-7,7
5	44,3	40,0	-4,4	34,2	-10,1	37,9	-6,4
6	65,2	22,7	-42,6	55,1	-10,1	51,2	-14,0

Fazendo uma análise entre as áreas proporcionais e em comparação com o pico no PHBV puro, é observada uma diminuição da intensidade dos picos cristalinos em todas as proporções de aditivo com os poliésteres. Isso indica que a adição do plastificante diminui a cristalinidade do material, o que favorece o aumento da flexibilidade.

Para uma análise geral do perfil de cristalinidade do PHBV com plastificante, foram feitas duas análises: a primeira, apenas do pico 6 (pelo seu perfil cristalino mais predominante em relação aos outros, também presente nas análises dos outros filmes) e a comparação entre a área de todas as amostras nesta região. Para a segunda análise, foi realizada a soma de todas as áreas de todos os seis picos cristalinos e comparado o valor total entre si. Os dados dessas análises estão dispostos na Tabela 20 e nas Figuras 47 a e b.

Figura 47. Perfil de cristalinidade. a) Grau de cristalinidade no pico 6. b) grau de cristalinidade total.



Fonte: A autora (2020).

De acordo com a Figura 47 (a), referente ao pico 6, uma diminuição da cristalinidade é observada em todas as composições. O mesmo perfil de diminuição foi observado na Figura 47 (b), em que foi analisada a cristalinidade total. Os dados das somas de valores de cristalinidade total dos picos destacados na tabela 19 indicam a proporção de diminuição de cristalinidade do material no geral.



Tabela 20. Grau de cristalinidade total de todos os filmes.

% aditivo	DMS17 (%)	Perfil de Xc	DMS18	Perfil de Xc	DMS19	Perfil de Xc	DMS20	Perfil de Xc
5	-18.6	Diminuição	-11.80	Diminuição	-11.15	Diminuição	-19.16	Diminuição
10	-0.04	Diminuição	-3.84	Diminuição	-5.94	Diminuição	-14.84	Diminuição
15	-10.40	Diminuição	-28.69	Diminuição	-14.07	Diminuição	-17.38	Diminuição
30	+14.94*	Aumento	-	-	-4.33	Diminuição	-	-
50	-21.14	Diminuição	-	-	-19.88	Diminuição	-	-

\*valor considerado como *outlier* na comparação do padrão de diminuição da cristalinidade.

De maneira geral, todos os filmes analisados por DR-X mostraram um perfil similar de acordo com a adição crescente de aditivo. Houve a diminuição dos segmentos cristalinos de cada um, o que favoreceu a alteração das propriedades do PHBV. Os dados que corroboram essa explicação estão dispostos na Tabela 19.

As análises por DRX também revelaram que, mesmo nas composições com maior teor de plastificante que, teoricamente, tem uma boa compatibilidade com a matriz do poliéster PHBV, o aditivo, independente da composição, não leva à obtenção de um material amorfo. Ou seja, o plastificante altera a cristalinidade, mas não a reduz em 100%.

### 5.7.3 Comparação dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes poliméricos

Foram realizadas as mesmas programações de temperatura para as análises térmicas de todas as composições. As informações obtidas por meio das análises por DSC, permitiram identificar alguns eventos térmicos para as amostras, como as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão cristalina ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ). Foram, também, determinados os valores das entalpias de fusão pela área do pico endotérmico e, com esse valor e a fração de PHBV nas composições, foi possível a determinação do grau de cristalinidade ( $X_m$ ). O  $X_m$  é calculado para polímeros semi-cristalinos, com o  $\Delta H_m$  da amostra e o  $\Delta H^{\circ}_m$  de uma amostra de mesmo polímero considerado 100% cristalino (MACHADO, 2010). Para a determinação de  $X_m$ , foi utilizado o valor de  $146 \text{ J g}^{-1}$  para o PHBV (SILVA, 2010; GHAFAR, 2002).

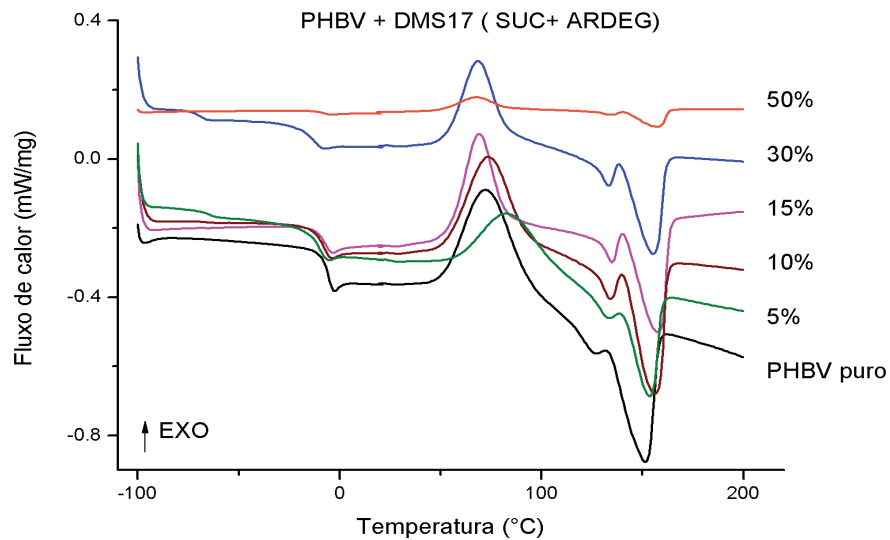
Particularmente para o PHBV, duas observações interessantes podem ser apontadas: o polímero exibiu duas temperaturas de fusão, 2  $T_m$ 's; e o evento de cristalização ( $T_c$ ), normalmente aparente na etapa de resfriamento da amostra, apareceu no aquecimento, entre a  $T_g$  e a primeira  $T_m$ . Este último aspecto já foi observado anteriormente e já foi reportado na literatura (SENHORINI, G. A, 2010) para o PHBV.

Nas composições com o oligoéster DMS17 à base de anidrido succínico e ARDEG foi observada a crescente diminuição da temperatura de transição vítrea com a

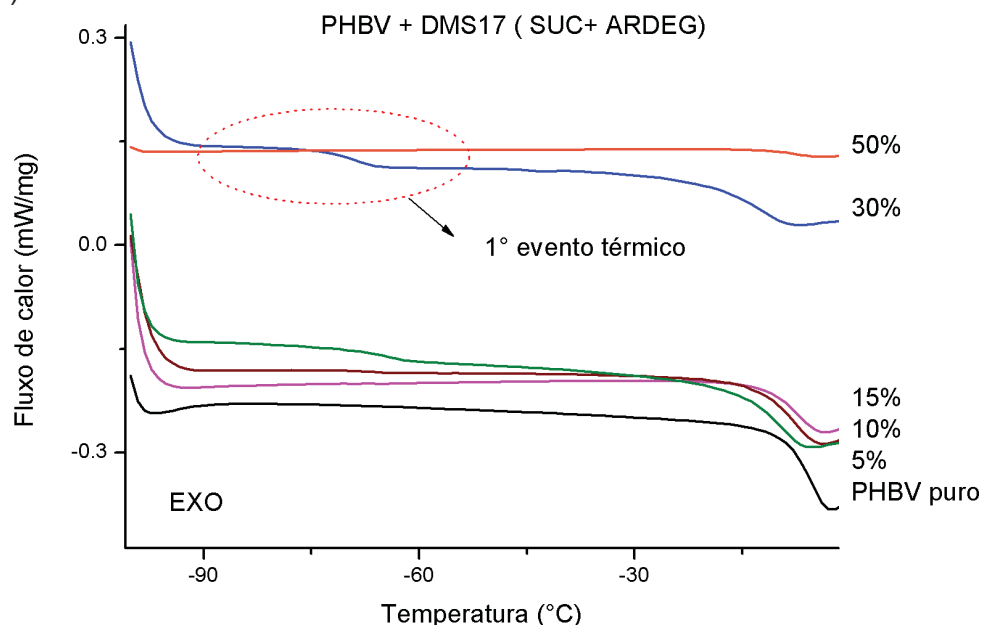
adição crescente de plastificante, o que indica o aumento da mobilidade na região amorfa do polímero.

Figura 48. Comportamento térmico observado por DSC para as composições de PHBV com DMS17. a) curvas térmicas completas de todas as composições. b) Ampliação da região entre -100 e 20°C – região referente à fase amorfa (T<sub>gs</sub>).

a)



b)



Fonte: A autora (2020).

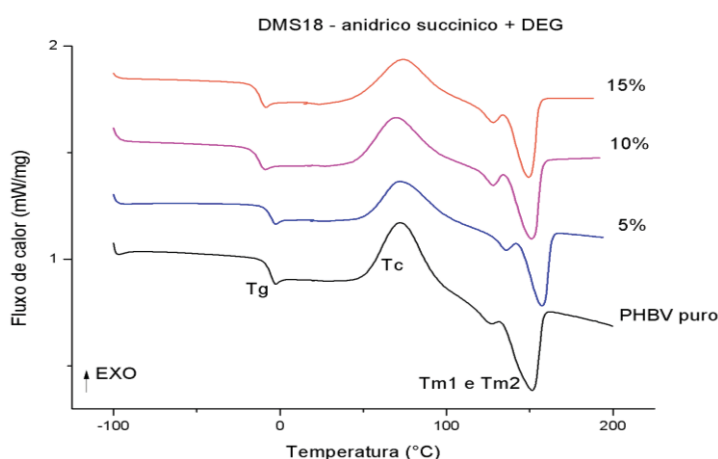
Tabela 21. Valores de T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub> e X<sub>m</sub> do PHBV puro e com DMS17 nas proporções 5 a 50%.

Composição	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )	X <sub>m</sub> (%)	Perfil de X <sub>m</sub>
PHBV puro	-	-2,2	55,5	135,3	161,5	29,7	20,4	-
5% DMS17	-	-6,4	68	134,7	157,7	23,7	16,2	Diminuição
10% DMS17	-	-7,5	68,4	134,5	157,5	25,5	17,5	Diminuição
15% DMS17	-	-8,8	73	133,6	155,9	29,0	19,9	Diminuição
30% DMS17	-64,5	-9,6	82	131,9	153,3	17,6	12,0	Diminuição
50% DMS17	-71	-12,5	66,6	133,6	156,8	17,6	12,0	Diminuição

X<sub>m</sub>\*= grau de cristalização.

Nas composições 30 e 50%, além dessa diminuição, ainda é possível observar um evento térmico em menor temperatura, referente ao plastificante em excesso na matriz, ou seja, referente ao ponto de fusão do éster utilizado ARDEG. Houve, em todas as composições, uma diminuição do grau de cristalinidade, pela diminuição do valor de X<sub>m</sub>, comprovando os resultados verificados por DR-X.

Figura 49. Comportamento térmico observado por DSC das composições de PHBV com DMS18.



Fonte: A autora (2020).

Tabela 22. Valores de T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub> e X<sub>m</sub> do PHBV com DMS18 nas proporções 5 a 15%.

Composição	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )	X <sub>m</sub> (%)	Perfil de X <sub>m</sub>
PHBV puro	-	-2,2	55,5	135,3	161,5	29,7	20,4	-
5% DMS18	-	-4,9	72,7	136,4	158,4	21,5	14,7	Diminuição
10% DMS18	-	-9,8	71,9	130,2	153,6	26,5	18,2	Diminuição
15% DMS18	-	-6,7	78,7	132,8	154,5	23,5	16,1	Diminuição

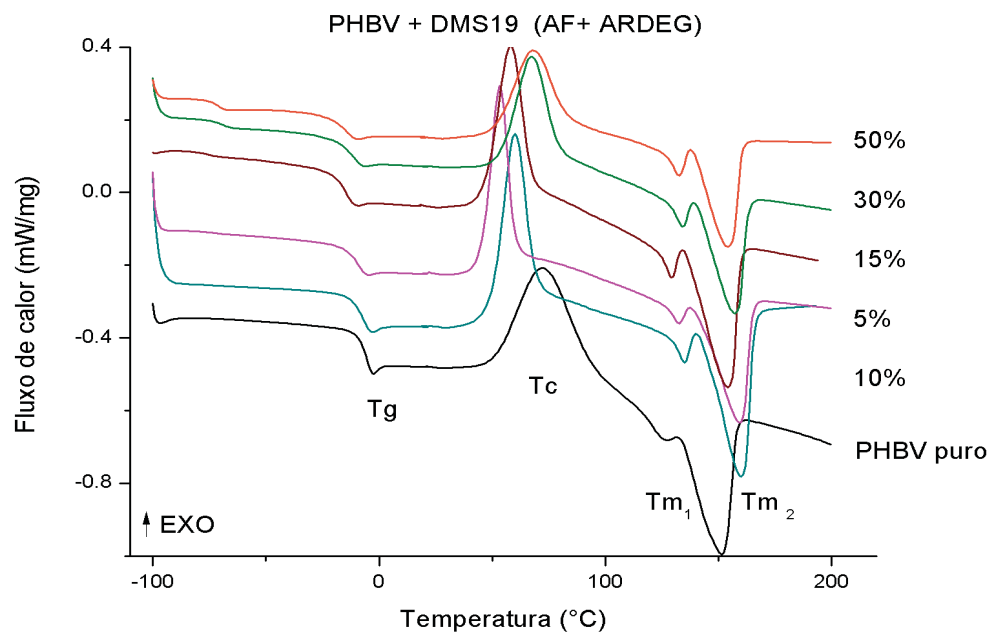
A análise das composições com DMS18 (Figura 49) mostraram perfil similar, diminuição do valor da T<sub>g</sub> conforme aumenta a adição do plastificante. Assim como na composição com DMS17, as composições com o DMS19 também mostraram comportamento igual: a T<sub>c</sub> teve variação para mais, e a T<sub>m</sub> não foi alterada, indicando que, de certa forma, o aditivo interage

com a fração cristalina, dado indicado pelo cálculo do grau de cristalinidade, que diminui em todas as composições.

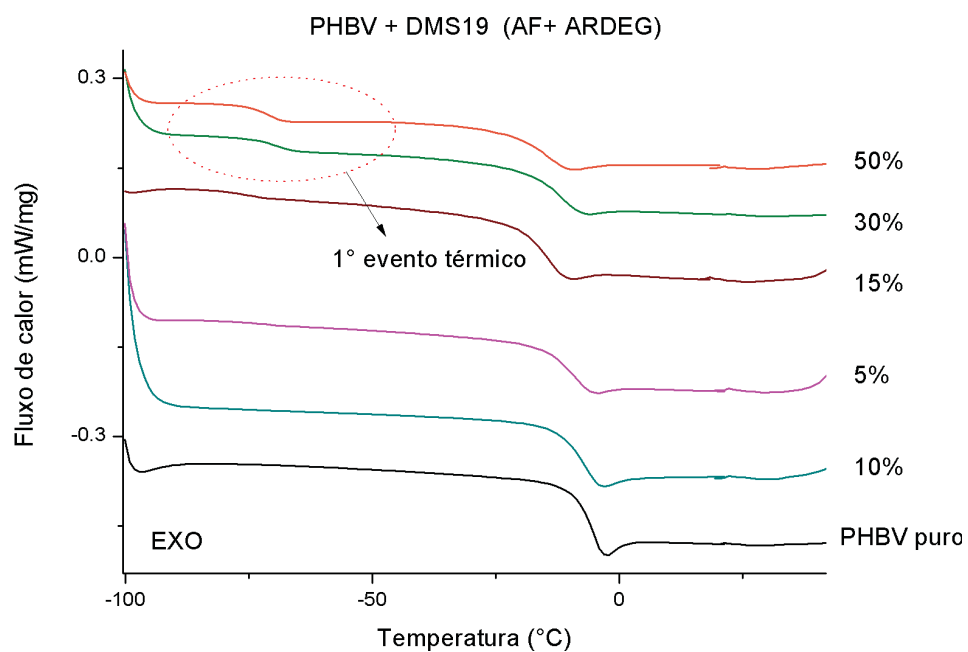
Além disso, nas proporções de 30 e 50% para o DMS19, foi observada uma  $T_g$  referente ao oligoéster (Figura 50).

Figura 50. Comportamento térmico observado por DSC para as composições de PHBV com DMS19. a) curvas térmicas completas de todas as composições. b) Ampliação da região entre -100 e 20°C – região referente à fase amorfa ( $T_g$ s).

a)



b)

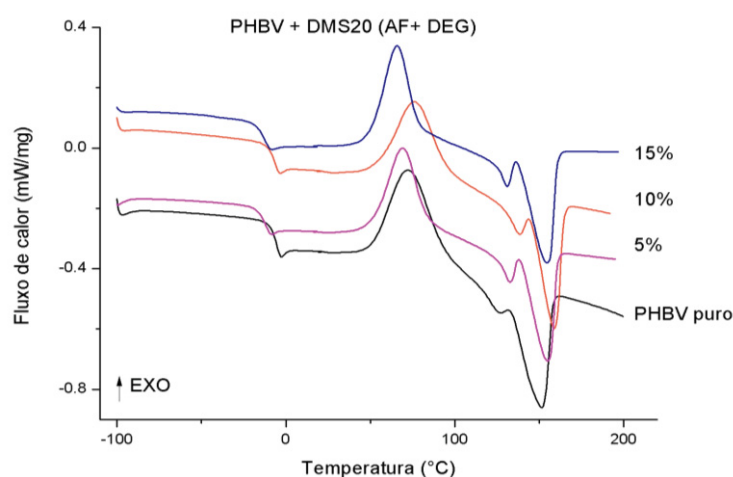


Fonte: A autora (2020).

Tabela 23. Resultados de DSC do PHBV com DMS19 nas proporções 5 a 50%.

Composição	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )	X <sub>m</sub> (%)	Perfil de X <sub>m</sub>
PHBV puro	-	-2,2	55,5	135,3	161,5	29,7	20,4	-
5% DMS19	-	-7,9	59,3	134,6	159,7	35,7	24,4	Aumento
10% DMS19	-	-9,4	52,8	131,9	159,2	20,8	14,3	Diminuição
15% DMS19	-	-11,8	61,2	132,4	157,4	32,2	22,1	Aumento
30% DMS19	-71	-12,5	66,6	133,6	156,8	24,6	16,8	Diminuição
50% DMS19	-67,7	-13,4	68,4	138	154,5	21,7	14,9	Diminuição

Figura 51. Comportamento térmico observado por DSC das composições de PHBV com DMS20.



Fonte: A autora (2020).

Tabela 24. Resultados de DSC do PHBV com DMS20 nas proporções 5 a 15%.

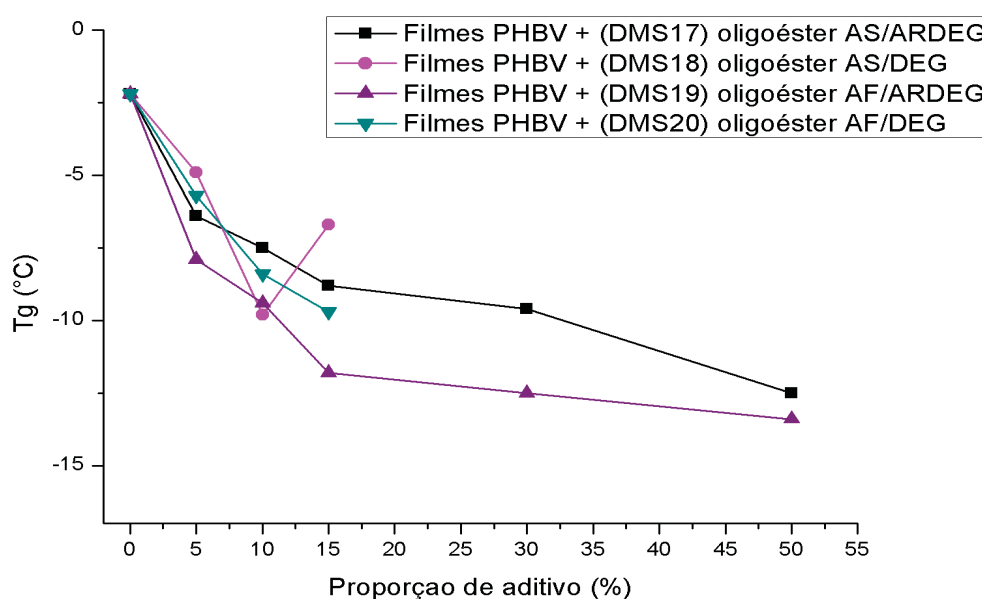
Composição	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )	X <sub>m</sub> (%)	Perfil de X <sub>m</sub>
PHBV puro	-	-2,2	55,5	135,3	161,5	29,7	20,4	-
5% DMS20	-	-5,7	76,7	138,5	159,5	25,9	17,7	Diminuição
10% DMS20	-	-8,4	71,9	134,9	157,9	26,6	18,2	Diminuição
15% DMS20	-	-9,7	68,5	133,6	157,8	28,7	19,6	Diminuição

Os mesmos padrões de mudança de T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> e T<sub>m</sub> foram observados para os filmes com o poliéster DMS20 à base de DEG, já que foram observadas diminuição nos valores dos eventos térmicos citados. Por outro lado, os valores de cristalinidade ficaram muito próximos ao valor calculado do PHBV puro, indicando que não houve mudança significativa da cristalinidade, diferente das composições 17 e 19 à base do éster ARDEG e 18 à base de DEG.

A temperatura de transição vítrea está relacionada à fase amorfa do polímero, enquanto a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), bem como a de fusão cristalina ( $T_m$ ), são correlacionadas com a fase cristalina sendo, portanto, características de polímeros semi-cristalinos. De maneira generalizada, a adição dos plastificantes provocou uma diminuição nos valores de  $T_g$  mas as temperaturas de  $T_c$  ou de  $T_m$  refletiram efeitos diferenciados com a adição dos plastificantes. Particularmente, os valores de  $T_c$  aumentaram conforme o aumento do teor de aditivo, indicando uma possível mudança na cristalinidade do material, enquanto os eventos relacionados à fusão  $T_{m1}$  ou  $T_{m2}$ , não foram alterados significativamente. No entanto, os valores das entalpias de fusão mostraram uma alteração sendo que este índice pode indicar a variação no grau de cristalinidade de cada amostra.

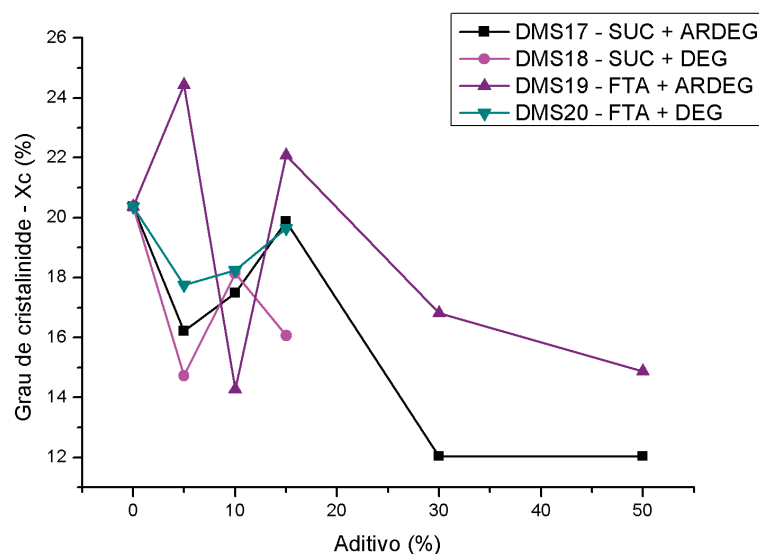
Para facilitar a visualização, foi feita uma comparação entre o efeito plastificante nos valores de  $T_g$  e  $T_m$  de todos os filmes. De fato, um perfil de diminuição das  $T_g$ 's foi observado (Figura 53). Agora, observando o efeito do plastificante nos valores das  $T_g$ 's, e levando em consideração o grau de cristalinidade calculado e descritos nas tabelas 19 a 22, observa-se que existe uma interação com a fase cristalina do polímero, diminuindo a cristalinidade em até 8% (Figura 52).

Figura 52. Efeito do plastificante na fase amorfa: variação das  $T_g$ s nos filmes de PHBV.



Fonte: A autora (2020).

Figura 53. Efeito do plastificante na fase cristalina: variação da Tm nos filmes de PHBV

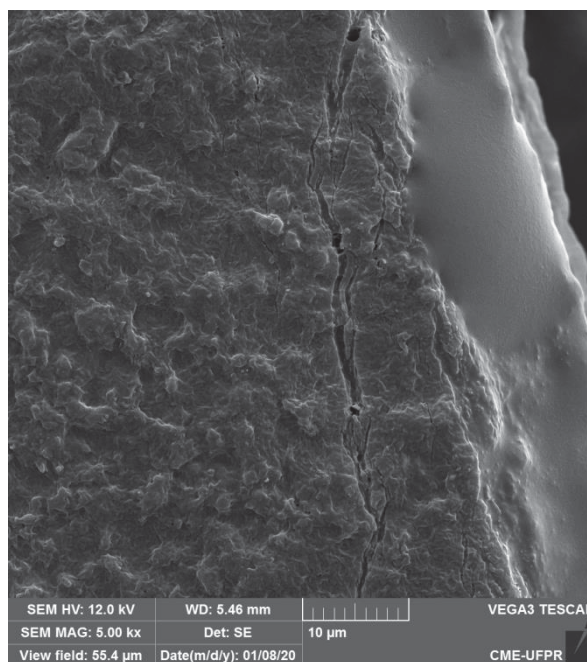


Fonte: A autora (2020)

#### 5.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas na superfície dos filmes e na sessão transversal do corte. Nas imagens, foi observada, no filme de PHBV puro a homogeneidade da superfície, assim como a ausência de fraturas ou espaços vazios (Figura 54).

Figura 54. Micrografia do PHBV puro na sessão transversal com ampliação de 5kx.



Na superfície do filme do PHBV puro, poucas cavidades são observadas as quais podem ser explicadas pela evaporação lenta do solvente. Já na sessão transversal dos



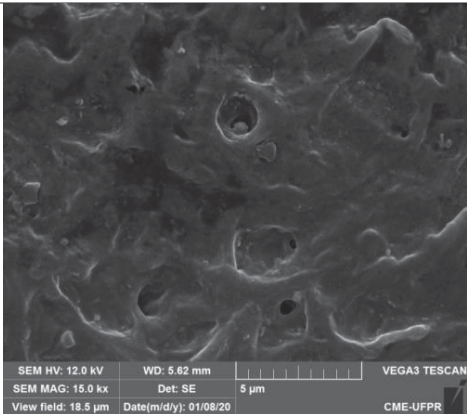
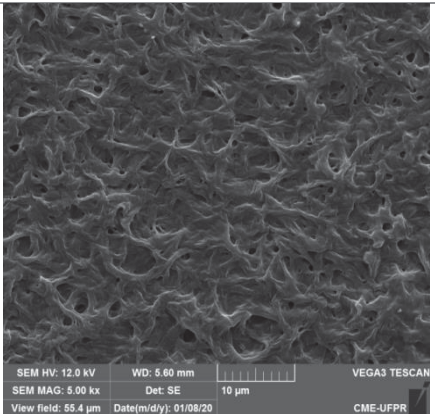
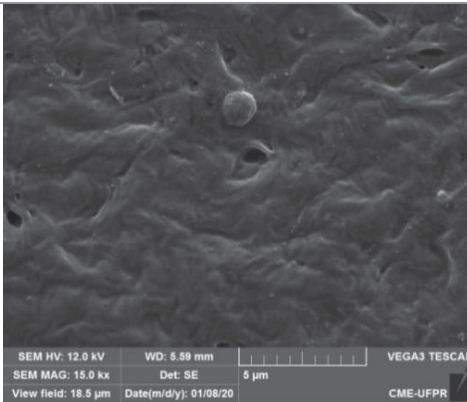
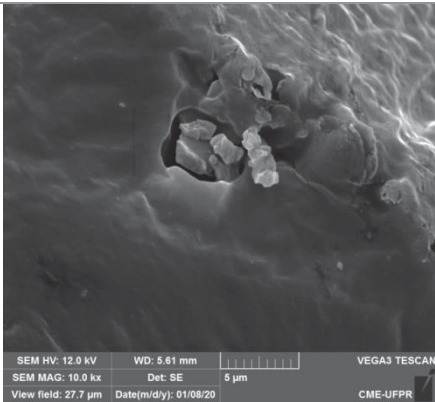
filmes de PHBV sem aditivos, é possível observar uma superfície homogênea e sem cavidades (Figura 55).

Comparando as imagens dos filmes de PHBV aditivado com as obtidas para o PHBV aditivado com o PHBV puro, características similares foram observadas, independente do oligoéster adicionado. Em todos os filmes, as superfícies dos materiais possuem características parecidas com aquelas observadas para o PHBV puro, com cavidades referentes à evaporação lenta do solvente, já que não apresentaram exsudação do plastificante em nenhuma proporção.

Foram encontradas cavidades nas sessões transversais (sessão do corte do filme) em todas as composições e em todas as concentrações, além do aumento do número de cavidades com o maior teor de plastificante.

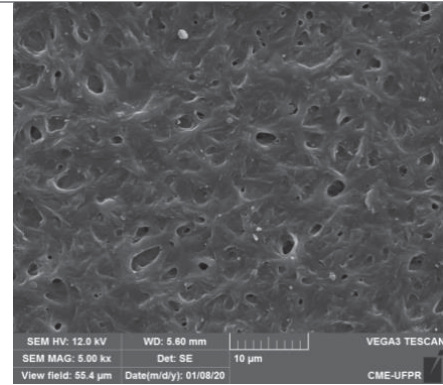
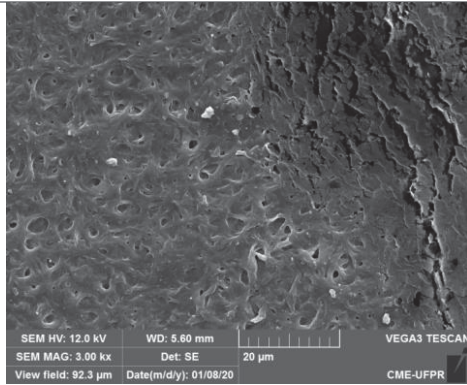
Na Tabela 25, estão indicadas algumas micrografias referentes à algumas das composições produzidas com PHBV.

Tabela 25. Micrografias das superfícies e das seções transversais dos filmes - composições de PHBV com plastificante.

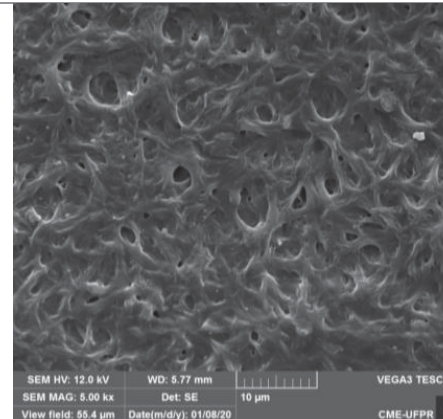
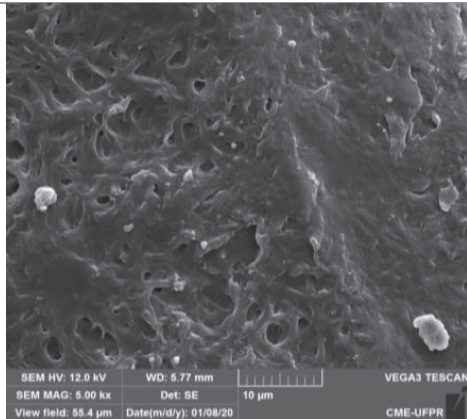
Composição	
15% DMS17	
	
15% DMS18	
	



10%  
DMS19



15%  
DMS20

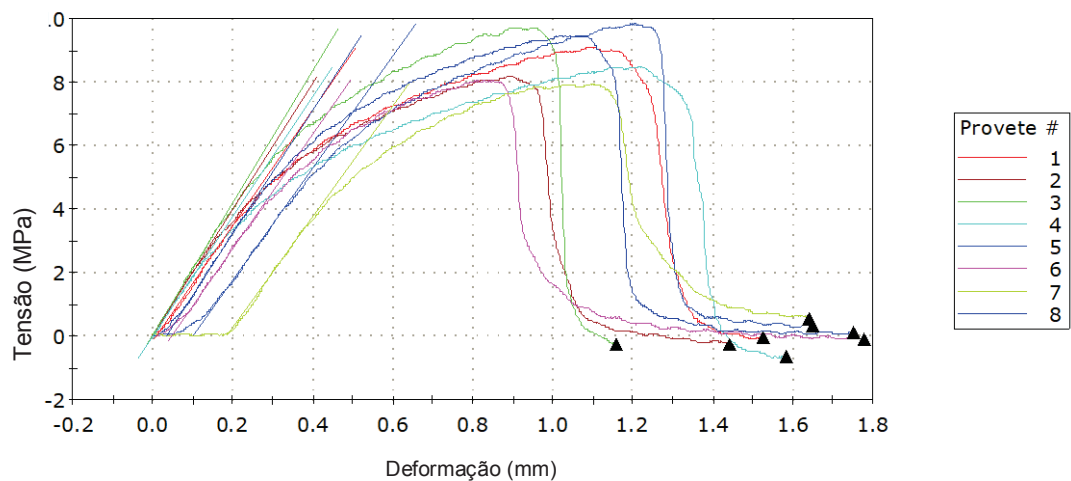


### 5.7.5 Ensaio mecânico de tração. Norma ASTM D 884- 02

Foram determinados o módulo de Young, alongamento e resistência à tração e os gráficos resultantes de cada ensaio indicaram o comportamento “tensão-deformação”. Um conjunto de corpos de prova utilizados no ensaio, e um exemplo de quebra no encontra-se disposto na Figura 56.

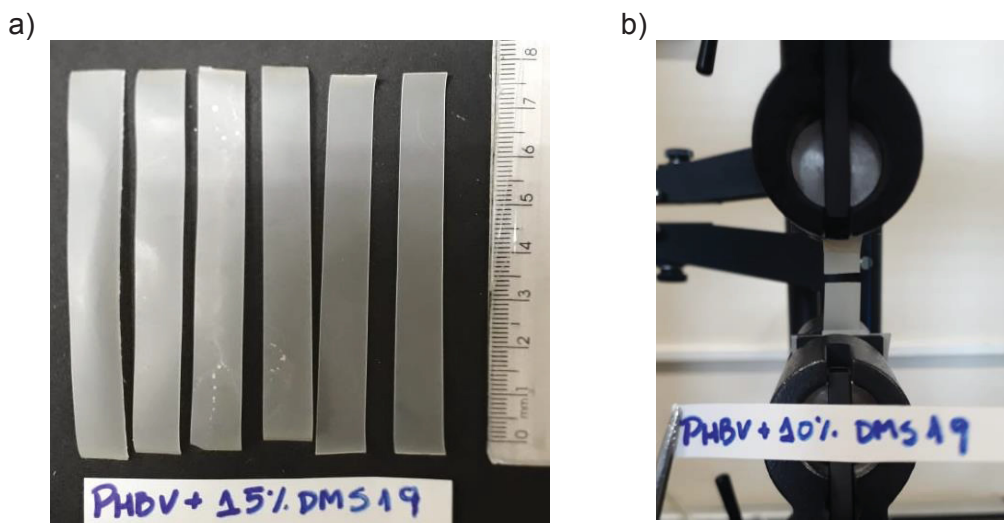
Figura 55. Gráfico típico de tensão x deformação

Provete 1 a 8



Fonte: Equipamento.

Figura 56. Ensaio de tração. a) Corpos de prova da composição 15% DMS19 antes do teste. b) Padrão de quebra do corpo de prova no equipamento durante ensaio



O módulo de Young é uma grandeza que se relaciona com a resistência ao alongamento de um material, e essa determinação se faz através de ensaios de tração e pela relação entre tensão e deformação dentro da área de deformação elástica (BORGES, M. F; et al 2019) (HESSEL; et al, 2016). É uma medida de resistência da força de ligação intermolecular.

Os dados da análise de Modulo de Young, resistência a tração e alongamento foram dispostos nas tabelas a seguir, de acordo com cada composição. Também foram elaborados gráficos que revelam o comportamento mecânico em função da quantidade de plastificante (Figuras 58 a 60).

Tabela 26. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS17.

Composição	Espessura (mm)	Módulo de Young na ruptura (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (mm)
PHBV 0%	0,179 (+-0,03)	502,054 (+-56,4)	12,83 (+-1,02)	3,89 (+-1,00)
5%	0,147 (+-0,02)	559,73 (+-52,4)	11,42 (+-0,82)	1,67 (+-0,17)
10%	0,204 (+-0,03)	546,19 (+- 57,5)	10,24 (+-0,49)	1,47 (+-0,25)
15%	0,201(+ 0,03)	470,36 (+-28,03)	8,88 (+-0,71)	1,11 (+-0,13)
30%	0,194 (+-0,03)	425,32 (+-27,30)	3,86 (+-1,27)	0,403 (+-0,12)
50%	0,238 (+-0,03)	330,04 (+-34,44)	2,054 (+-0,35)	0,29 (+-0,03)

Tabela 27. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS18.

Composição	Espessura (mm)	Módulo de Young na ruptura (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (mm)
PHBV 0%	0,179 (+-0,03)	502,05 (+-56,4)	12,83 (+-1,02)	3,89 (+-1,00)
5%	0,140 (+-0,02)	600,11 (+-81,20)	12,58 (+-1,60)	1,71 (+-0,17)
10%	0,142 (+-0,02)	615,11 (+-86,8)	9,55 (+-0,65)	1,33 (+-0,12)
15%	0,196 (+-0,04)	372,92 (+-61,48)	8,66 (+-0,91)	2,44 (+-0,42)

Tabela 28. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS19.

Composição	Espessura (mm)	Módulo de Young na ruptura (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (mm)
PHBV 0%	0,179(+0,03)	502,054 (+-56,4)	12,83 (+- 1,02)	3,89 (+-1,00)
5%	0,212(+0,03)	595,07 (+-53,90)	10,58 (+- 0,36)	1,45 (+-0,19)
10%	0,199(+0,04)	540,07 (+-77,6)	8,75 (+-1,07)	1,34 (+-0,32)
15%	0,218(+0,03)	456,98 (+-44,20)	8,426 (+-0,95)	1,475 (+-0,25)
30%	0,228(+0,03)	479,56 (+-34,70)	2,82 (+-0,29)	0,274 (+-0,02)
50%	0,266(+0,04)	326,67 (+-42,27)	2,68 (+-0,59)	0,38 (+-0,09)

Tabela 29. Resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento obtidos pelo ensaio de tração para composições de DMS20.

Composição	Espessura (mm)	Módulo de Young na ruptura (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (mm)
PHBV 0%	0,179 (+0,03)	502,05 (+56,4)	12,83 (+1,02)	3,89 (+1,00)
5%	0,165 (+0,02)	647,72 (+30,95)	11,75 (+0,95)	1,767 (+0,15)
10%	0,174 (+0,02)	516,40 (+62,0)	8,93 (+0,52)	1,686 (+0,21)
15%	0,170 (+0,03)	494,56 (+32,15)	7,29 (+0,66)	2,00 (+0,17)

De acordo com os resultados, foi observado que em todas as composições, conforme foi aumentada a proporção de aditivo, a resistência à tração diminuiu em mesma razão (Figura 57). Já o Módulo de Young aumenta com a proporção menor de plastificante (5%) e depois diminui (Figura 58).

Figura 57. Efeito da adição do plastificante no comportamento mecânico dos filmes: resistência à tração.

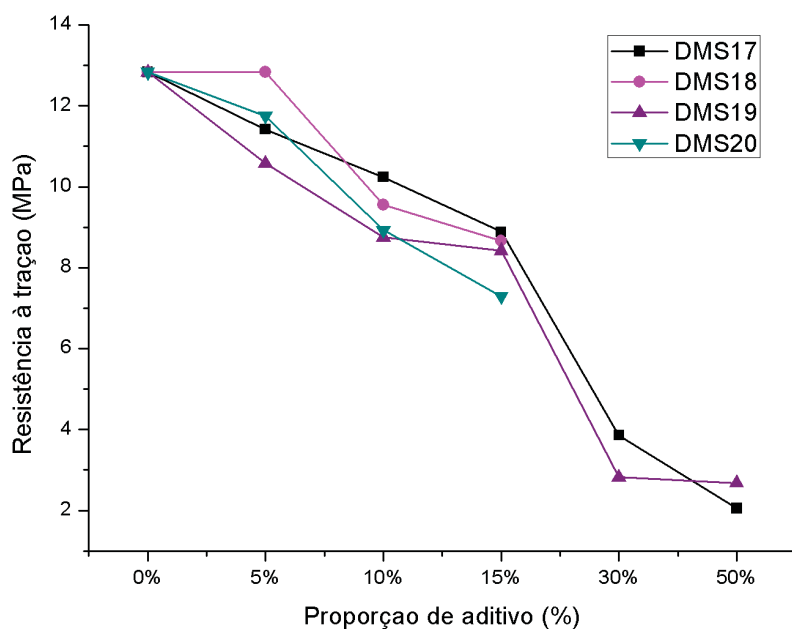
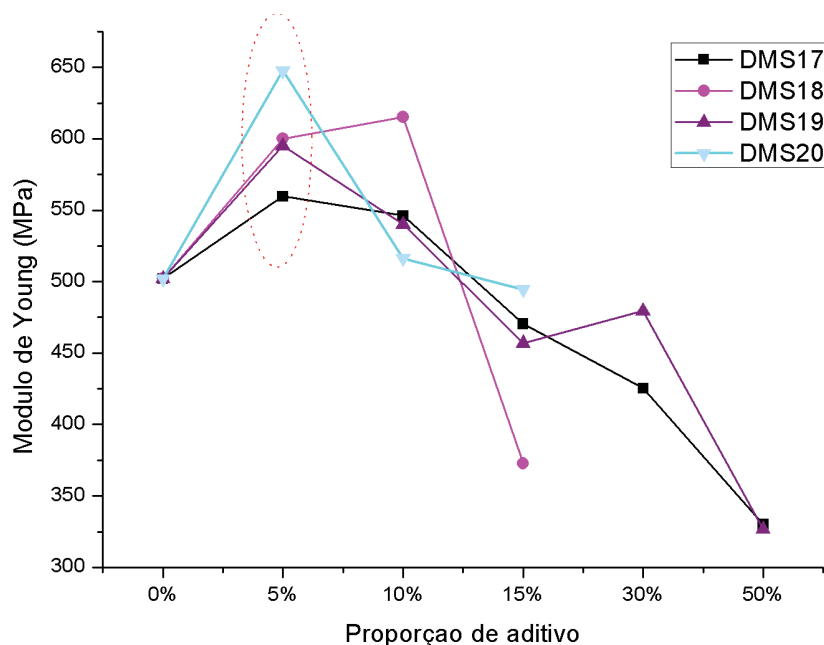
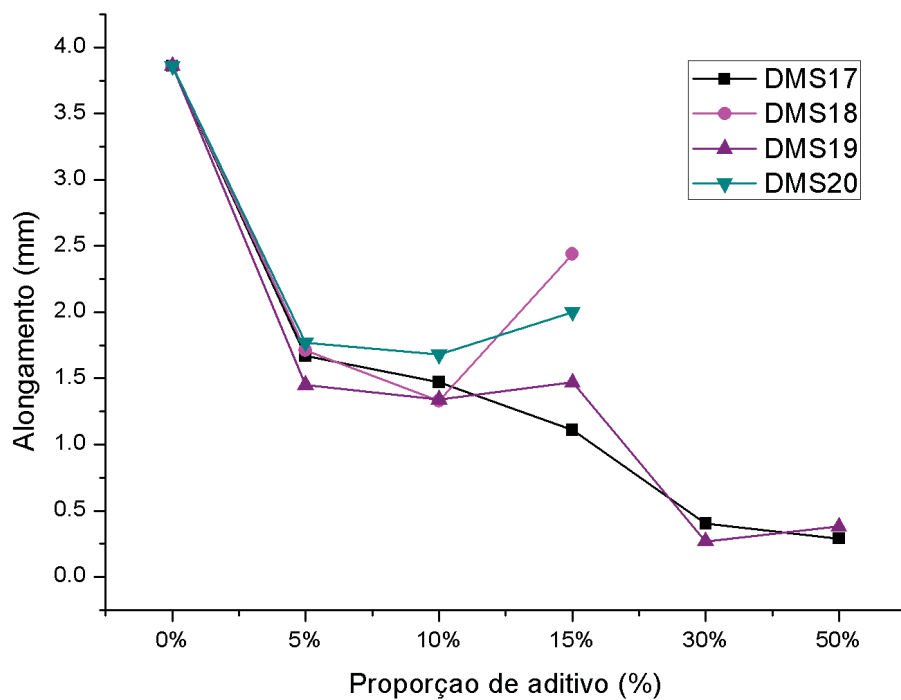


Figura 58. Efeito da adição do plastificante no comportamento mecânico dos filmes:  
módulo de Young (ou de elasticidade).



O alongamento (Figura 59) também foi afetado pela proporção de aditivo adicionado à matriz, sofrendo uma diminuição.

Figura 59. Efeito da adição do plastificante no comportamento mecânico dos filmes:  
alongamento.



Fonte: O autor.

Em algumas composições, como por exemplo 5 e 10% de DMS19, ainda houve um aumento do módulo de Young, porém, sem aumentar o alongamento do polímero. Isso pode indicar que existe um limite de incorporação do plastificante para que esse consiga afetar todas as propriedades dos filmes de PHBV, e esse limite possa ser menor que 5%.

Pelos resultados do DSC, o polímero aparentemente teve sua flexibilidade aumentada, com a diminuição da  $T_g$  e também exibiu um decréscimo na cristalinidade. Aparentemente, o plastificante consegue afetar a cristalinidade mas não suficiente para promover um maior alongamento.

Os perfis das propriedades mecânicas sugerem que o polímero absorve o aditivo, suporta a força imposta, mas rasga com facilidade. O comportamento mecânico dos filmes pode estar sendo influenciado por 3 fatores: presença de plastificante, presença de cavidades e cristalinidade remanescente do PHBV. Diante desses resultados, é possível sugerir que o aditivo interage mais facilmente com a fração amorfa do PHBV. A interação com a fração cristalina ocorre, mas é dificultada pela maior intensidade das forças intermoleculares entre as cadeias do PHBV, ou seja, o aditivo não consegue quebrar (ou diminuir) totalmente as interações polímero-polímero na fase cristalina.

## **6. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A utilização de óleo de rícino como insumo na preparação de derivados com propriedades diferentes é uma realidade e pode trazer grandes contribuições nas pesquisas frente às buscas por novos poliésteres.

Os derivados transesterificados de óleo de rícino a partir de dietilenoglicol foram obtidos com sucesso, com alta conversão de ésteres frente ao catalisador básico escolhido. Porém, por serem derivados diretos do óleo in natura, possuem uma quantidade grande de sub-produtos como MAG, DAG e ácidos graxos livres.

O ácido ricinoleico foi obtido eficientemente após as etapas de clarificação e, a partir dele, a partir dele, foi possível a produção do éster derivado com DEG, o ARDED, em alta conversão e com alto rendimento.

O éster ARDEG foi utilizado como insumo na síntese de poliésteres oligoméricos, e foi possível a obtenção dos dois derivados a partir de cada anidrido (ftálico ou succínico), além dos poliésteres à base de DEG e anidridos. O aspecto físico e os baixos valores de  $T_g$  e de massa molar indicaram que os produtos possuem características de oligômeros (com até quatro unidades de repetição).

Os quatro poliésteres oligoméricos foram utilizados como aditivos para o polímero PHBV, com adições de 5 a 50% (m/m). Os filmes produzidos tiveram característica de

filmes homogêneos e opacos, sem a exsudação do plastificante em nenhuma proporção de adição.

De acordo com o ensaio de DSC, foi observado que, com a adição crescente de plastificante, maior o efeito nas propriedades e sobre os valores de  $T_g$ . A adição do plastificante afetou a fase amorfa, proporcionando maior flexibilidade aos filmes plastificados. A  $T_m$  sofreu modificações muito pequenas e o grau de cristalinidade, por outro lado, diminuiu. A avaliação da cristalinidade foi corroborada pelos resultados de DRX, em que não houve mudança nos ângulos dos picos cristalinos, mas sim uma alteração das áreas integradas relativas a esses picos.

Pelas imagens obtidas com a MEV, foram observadas na sessão transversal do corte dos filmes, pequenas cavidades que podem ser derivadas de gotículas do plastificante. Quando comparados com um filme de PHBV puro, essas cavidades não foram observadas, indicando a presença do material nos filmes plastificados.

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de tração, o PHBV puro, com todas as suas camadas poliméricas firmemente entrelaçadas, tem uma resistência à tração maior em comparação aos materiais aditivados. Conforme o aumento da aditivação, houve ainda um alto valor de tensão suportada por cada corpo de prova, porém, o diminuiu, provavelmente decorrente da cristalinidade remanescente nos filmes plastificados.

Todos os oligômeros sintetizados (DMS17 a 20) conseguiram suprir o objetivo principal do projeto de aumentar a flexibilidade do PHBV, melhorando as propriedades físicas e por consequência, aumentando a possibilidade de aplicações desse plástico com características versáteis. Os poliésteres oligoméricos à base de ARDEG tiveram resultados positivos em relação à alteração das propriedades do PHBV, e podem ser utilizados em outras matrizes poliméricas, de forma a alterar as propriedades mecânicas assim como foi observado neste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS

AMASS, W; AMASS, A.E.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymer and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*. v.47, p.89-144, 1998.

ABDULLAH R.N. ARIYANI D, NATA I.F; Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts, *Sustainable Environment Research* (2017), doi: 10.1016/j.serj.2017.07.002.

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Editora Manole, Barueri, SP. (2007)

ALBUQUERQUE, G. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*). Dissertação de mestrado. UFPB (2006)

AMINI, Z. et al. State of the art and prospective of lipase-catalyzed transesterification reaction for biodiesel production. *Energy Conversion Management* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.049>.

AVOLIO, R; CASTALDO, R; GENTILE, G; AMBROGI, V; FIORI, S; AVELLA, M; ERRICO, M. E. Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties. *European Polymer Journal*, 66, 533–542. (2015) doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.02.04

BASKAR, G., AISWARYA, R. Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* (2015), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.012>.

BEHR, A.; GOMES, J.P. The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol. *European Journal Lipid Science Technology*. 112, 31. 2010.

BHANGU, S.K. GUPTA, S. ASHOKKUMAR, M. Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis, *Ultrasonics Sonochemistry* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.005>



BORGES, M. F., ANTUNES, F. V., PRATES, P. A., BRANCO, R., & VOJTEK, T. Effect of Young's modulus on Fatigue Crack Growth. *International Journal of Fatigue*, 105375. (2019).

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N; KALYON, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst-15 and modified Amberlyst-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 723–730

BRUNEL, D. G. Influência da incorporação de aditivos nas propriedades do poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). Dissertação de mestrado. UFSCar, São Carlos. 2008.

BRUNEL, D. G. PACHEKOSKI, W. M. DALMOLIN, C. AGNELLI, J. A. M. Natural Additives for Poly (Hydroxybutyrate – CO - Hydroxyvalerate) – PHBV: Effect on Mechanical Properties and Biodegradation. *Materials Research*. 2014; 17(5): 1145-1156

CAMPESTRE. Óleo de rícino – ficha técnica. 2005. Disponível em <<http://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-ricino/oleo-de-ricino-ficha-tecnica/>>. Acesso em 07 de março de 2017.

CANEVAROLO Jr. S. V. Ciência dos polímeros. Artliber, 2ª edição São Paulo, (2006).

CAROLINO, A. S. Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios X. Dissertação de mestrado. UFAM, 2017

CÉSAR, A.S.; BATALHA, M.O. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. *Energy Policy* 38 4031–4039. (2010)

CHOI, J.S., PARK, W.H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Testing*, v. 23, p. 455-460, 2004.

COLOMBO, A. C; BERTON, L. H. C; DIAZ, B. G; MACAUBA, R F. A promising tropical palm for the production of vegetable oil. *OCL*. 25. 10.1051/ocl/2017038. (2017).

CUNICO, M. M. MIGUEL, O. G. ZAWADZKI, S. F. PERALTA-ZAMORA, P; VOLPATO, N. Factorial desing: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in

scientific research. Visão Acadêmica, Curitiba, v.9, n.1, Jan. - Jun./2008 - ISSN 1518-5192

Da PAZ, R. A. ARAÚJO, E. M. LEITEM A. M. ROSA, M. F. Obtenção e caracterização de microcompósitos de policaprolactona com nanocelulose. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

DARGAHI, M. KAZEMIAN, H. SOLTANIEH, M. HOSSEINPOUR, M. ROHANI, S. Powder Technology 217 (2012) 223–230.

ESPINOSA, L. M; MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science. Eur. Polym. J. 47, 837–852 (2011)

FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of United Nations, (2012) <http://faostat.fao.org>.

FENG, Y., YIN, H., WANG, A., XIE, T., & JIANG, T. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts. Applied Catalysis A: General, 425-426, 205–212. (2012). doi:10.1016/j.apcata.2012.03.023

FOLLMANN, H. D. M. utilização de derivados da glicerina na produção de plastificantes. Dissertação de mestrado. UFPR. 2009.

FREGOLENTE, P. B. L; PINTO, G. M. F; WOLF-MACIEL, R; MACIEL FILHO, R. BATISTELLA, C. B. Production of monoglycerides and diglycerides through lipase-catalyzed glycerolysis and molecular distillation Quím. Nova vol.32 no.6 São Paulo 2009.

GUI, X. CHEN, S. YUN, Z. Continuous production of biodiesel from cotton seed oil and metanol using a colum reactor packed with calcine sodium silicate base catalyst. Chinese Journal of Chemical Engineering 24 (2016) 499–505.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação de mestrado. UNICAMP (2006).

GCSE Chemistry, Products from oil. <<https://www.gcsescience.com/o59.htm>> acessado em janeiro de 2020.

GÜNER, S. *et al.* Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 633–670.

GUIDOTTI, M. *et al.* Epoxidation of unsaturated FAMES obtained from vegetable

GULBEKIAN, E.V; SKELLON, J.H. The oxidation of monoethenoid fatty acids and esters. The preparation and catalytic oxidation of ricinoleic acid. *J Appl Chem* 9 (1959) 224–231.

GHAFFAR, A. M. E. A. - Development of a biodegradable material based on poly (3-hidroxybutyrate) PHB, PhD. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany (2002)

HAIM-ZADA, M. *et al.* Stable polyanhydride synthesized from sebacic acid and ricinoleic acid. *Journal of Controlled Release* 257 (2017) 156–162

HASLINGER, S. *et al.* Upcycling of cotton polyester blended textile waste to new man-made cellulose fibers *Waste Management* 97 (2019) 88–96

HESSEL, R. FRESCHI, A.A. ROSADO, E. C. BARREIRO, L. A. Determinação do módulo de Young em sólidos a partir da medida da velocidade do som pelo método do tempo de voo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 38, nº 2, e2309 (2016).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2015-0014>

HYKKERUD, A. MARCHETT, J. M. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst15. / *Biomass and Bioenergy* 95 (2016) 340e343

IONESCU, M. RADOJCIC, D. WAN, X. SHRESTHA, M. L. PETROVIC, Z. S. UPSHAW, T. A. Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. *European Polymer Journal* 84 (2016) 736–749.

JEONG, G. T. PARK, D. H. Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 156 (2009) 1–11.

KARMAKAR, B; DHAWANE, S. H; HALDER, G. Optimization of biodiesel production from castor oil by Taguchi design. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 2684–2695.

KEERA, S.T. EL SABAGH, S.M. TAMAN, A.R. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum* 27 (2018) 979–984

KLAHN, M. KRISHNAN, R. PHANG, J. M. LIM, F. C. H. van HERK, A. M. JANA, S. Effect of external and internal plasticization on the glass transition temperature of (Meth)acrylate polymers studied with molecular dynamics simulations and calorimetry. *Polymer* 179 (2019) 121635

KILIC, M.UZUN, B. B; PUTUN, E. Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design, *Fuel Process. Technol.* 111 (2013) 105–110.

LATTMANN, B. H. Síntese e caracterização de poliestireno modificado com óleo vegetal e derivados de ácidos graxos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2018.

LEÃO, L. S., Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico, 2009, 84f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro

LLUCH, C. LLIGADAS, G; RONDA, J. C; CADIZ, V. VERSATILE Post-polymerization modifications of a functional polyester from castor oi. *European Polymer Journal* 72 (2015) 64–711q

MA, Y; SONG, F; HU, Y; KONG, Q; LIU, C; RAHMAN, M. A; JIA, P. *Highly branched and nontoxic plasticizers based on natural cashew shell oil by a facile and sustainable way. Journal of Cleaner Production*, 252, 119597. 2020. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119597

MACHADO, M. L. C. et al. - Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 20, nº 1, p. 65-71, 2010.

MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M. *et al.*, Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO<sub>2</sub> as solid basic catalysts. *Catalysis Today* 212 (2013) 23–30.

MARINKOVIĆ, D. M. et al., Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 1387–1408.

MASRI, A. N; MUTALIB, A. M. I, YAHYA, W. Z. N; AMINUDDIN, N. F; LEVEQUE, J. N. Rapid esterification of fatty acid using dicationic acidic ionic liquid catalyst via ultrasonic-assisted method *Ultrasonics - Sonochemistry* 60 (2020) 104732

MOGHADAM, P. N. YARMOHAMADI, M. HASANZADEH, R. NURI, S. Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 68 (2016) 273–282

MIYAZAKI, D. Y. Reciclagem química do poli (tereftalato de etileno), através de alcoólise, para obtenção e utilização do poliol na síntese de poliuretanas. Dissertação de mestrado. UFPR. (2016)

MSDS, Succinic anhydride, Sigma Aldrich. Acesso em out/2018. Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/239690?lang=pt&region=BR>>

NASS, L. L; PEREIRA, P. A. A; ELLIS, D. Biofuels in Brazil: An Overview. *Crop Science*, vol. 47, nov-dec. (2007). doi: 10.2135/cropsci2007.03.0166

NEVES, A. A. Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto, 2008. Dissertação de Mestrado - Universidade do Porto. Porto – Portugal

NEPA, N. de E. e P. em A. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO). *UNICAMP*, 4 edição, 1– 161 (2011).

NIU, S. NING, Y. LU, C. HAN, K. YU, H. ZHOU, Y. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. *Energy Conversion and Management* 163 (2018) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.055>.

NOORWALI, A. Apply Lean and Taguchi in different level of variability of food flow processing system *Procedia Engineering* 63 (2013) 728 – 734.  
doi: 10.1016/j.proeng.2013.08.285

OGUNNIYI, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology* 97 1086 –1091. (2006).

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S; VYVYAN, J. R. *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning. Washington. 5th edition, 2013

PEDROZO, T.H. Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC Dissertação de Mestrado, UFPR, 2009.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PÉRES, E.U.X. et al. Biopolyester from ricinoleic acid: Synthesis, characterization and its use as biopolymeric matrix for magnetic nanocomposite. *Industrial Crops and Products* 59 260–267 (2014)

RABELLO, M. S. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artiber Editora, 2000.

RAMEZANI, K.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M.H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. *Energy* 35 4142-4148 (2010)

RASAL, R. M., JANORKAR, A. V., & HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338–356. (2010). doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.00

REQUENA, R., VARGAS, M., & CHIRALT, A. Eugenol and carvacrol migration from PHBV films and antibacterial action in different food matrices. *Food Chemistry*. doi:10.1016/j.foodchem.2018.10.093. 2018

REQUENA, R., VARGAS, M., & CHIRALT, A. *Release kinetics of carvacrol and eugenol from poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) films for food packaging applications. European Polymer Journal*, 92, 185–193. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.05.008 2017. 2017

REZENDE, S. M. *et al.* Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. *Polímeros* 15, 186–192 (2005).

RODOLFO, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W.. Tecnologia do PVC. São Paulo: Braskem. 18ª Ed., 2006.

SABARISH, K.V. PRATHEEBA, P. An experimental analysis on structural beam with Taguchi orthogonal array Materials Today: Proceedings xxx (xxxx) xxx. (2019) Article in press.

SABOYA, R. M. A., CECILIA, J. A., GARCÍA-SANCHO, C., SALES, A. V., DE LUNA, F. M. T., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., & CAVALCANTE, C. L. (2017). Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil. *Catalysis Today*, 279, 274–285. doi:10.1016/j.cattod.2016.02.020

SANTANA, G.C.S. MARTINS, P.F. DA SILVA, N. DE LIMA. BATISTELLA, C.B. MACIEL FILHO, R. MACIEL, M. R. W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research and Design* 88 (2010) 626–632.

SATHISKUMAR, P.S. MADRAS, G. Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1695e1704 1703.

SBDS. Spectral database for organic compounds. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). 2018 <[https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi)>. Acesso em fevereiro de 2019

SENHORINI, G; A; Micropartículas poliméricas de phbv e emulsões contendo extrato vegetal de carapa guianensis: desenvolvimento, caracterização e aplicação. Dissertação de mestrado, UFPR. 2010

SHARMA, V., KUNDU, P.P. Addition polymers from natural oils. A review. *Progress Polymer Science*, 2006, 31, 983–1008.

SILVA, T. A. RAMOS, L. P. ZAWADZKI, S.F. BARBOSA, R. V. *Mediterranean Journal of Chemistry* 2015, 4(2), 93-99

SILVA, L. C. A., Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil, 2010

SILVA, S. A; Síntese e caracterização de poliuretanos - espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis de óleo de milho: epoxidado e transesterificado-epoxidado. E adesivos à base de derivados de óleo de rícino (dietilenoglicol e butanodiol) Dissertação de Doutorado, UFPR, 2014.

SIMPSON, J. M. Synthesis and characterization of unsaturated polyesters for use in multi-vesiculated particles (MVPs). Dissertação de mestrado. Department of Chemistry and Polymer Science. University of Stellenbosch. 2010

SCHNEIDER, R. C. de S. Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino. Tese de doutorado. UFRGS (2003).

SCHAFFAZICK, S.R.; GUTERRES, S.S.; FREITAS, L. L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Quim. Nova* 2003, 26, 726.

SHOMBE, G. B. MUBOFU, E. B. MLOWE, S. REVAPRASADU, N. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 43 (2016) 230-237

SOARES, B. G. SOUZA, N. A. E PIRES, D. X. Química Orgânica: teoria e técnicas de preparação, purificação e identificação de compostos orgânicos Ed. Guanabara. 1988

SUAREZ, P. A. Z., Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R. & Wolf, C. R. Transformação de Triacilglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Química: Algumas Aplicações da Catálise na Olequímica. *Quim. Nova* **30**, 667–676 (2007)

SOLOMONS, T. W. GRAHAM. Química orgânica, Volume único. 1996

TOTARO, G. CRUCIANI, L. VANNINI, M. MAZZOLA, G. DI GIOIA, D. CELLI, A. SISTI, L. Synthesis of castor oil-derived polyesters with antimicrobial activity. *European Polymer Journal* 56 (2014) 174–184.

VAISMAN, B. SHIKANOV, A. DOMB, A. J. J. *Am. Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 167-184. DOI: 10.1007/s11746-007-1172-z.



VOGUEL, A. I. Química orgânica 1. Análise orgânica qualitativa. AO Livro Técnico S. A. Rio de Janeiro/RJ (1980) 402-405.

URTUVIA, V., VILLEGAS, P., GONZALES, M., *et al.* "Bacterial production of biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates", International Journal of Biological Macromolecules v. 70, pp. 208-213, 2014.

UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS AMHERST. Class chapter 2. Sankar.  
< <http://www.ecs.umass.edu/mie/labs/mda/fea/sankar/chap2.html>> acesso em maio/2020.

ZABETI, M., WAN DAUD, W. M. A., & AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. Fuel Processing Technology, 90(6), 770–777. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010. (2009).

ZAWADZKI, S. F. Poliésteres Oligoméricos como Plastificantes para PVC - Dissertação de Mestrado; 1989 ; UFRJ. 100 (1989)

ZHAO, X., JI, K., KURT, K., CORNISH, K., & VODOVOTZ, Y. *Optimal mechanical properties of biodegradable natural rubber-toughened PHBV bioplastics intended for food packaging applications. Food Packaging and Shelf Life, 21, 100348.* doi:10.1016/j.fpsl.2019.10034. (2019).

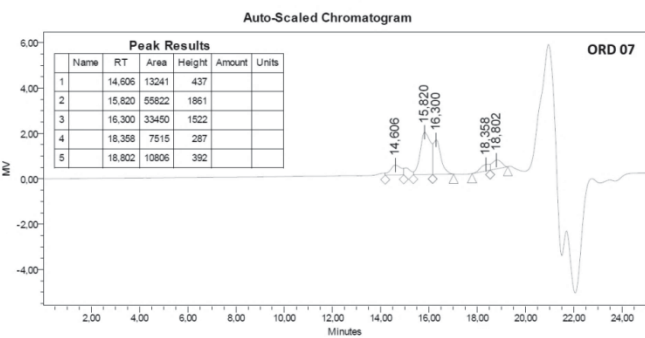
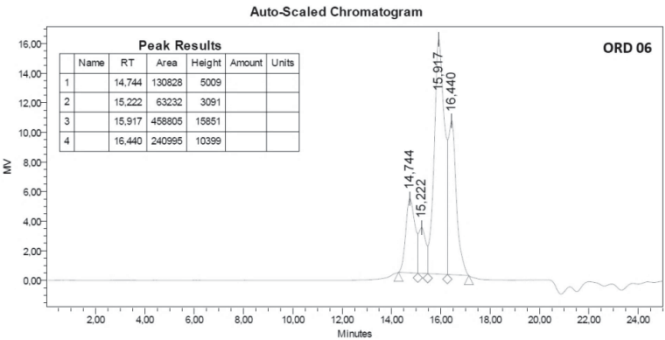
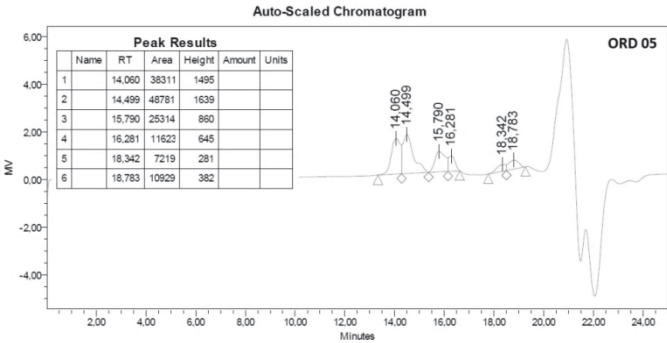
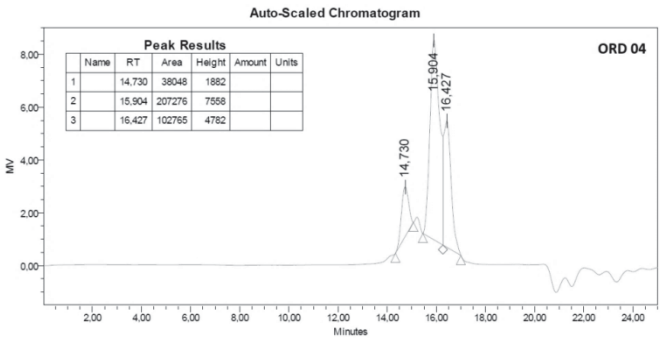
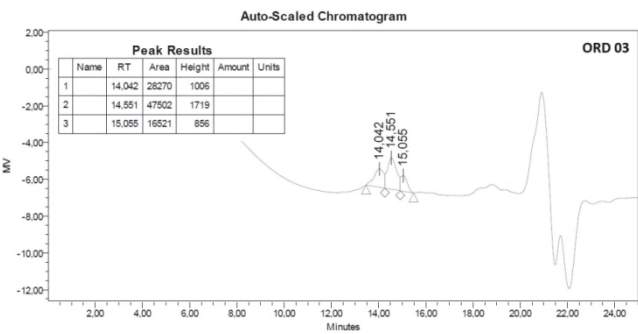
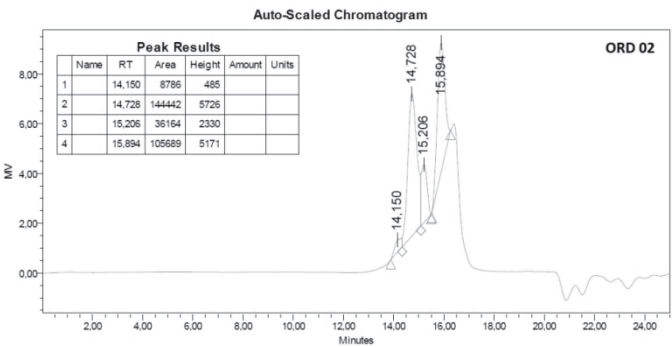
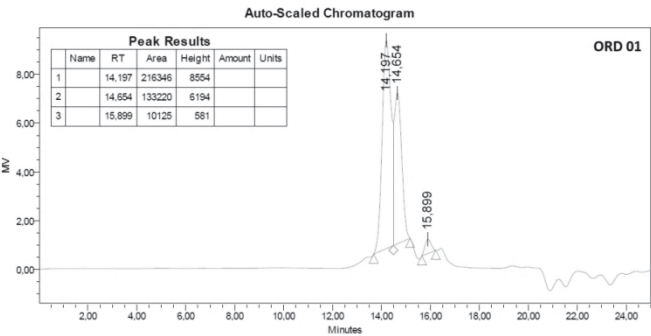
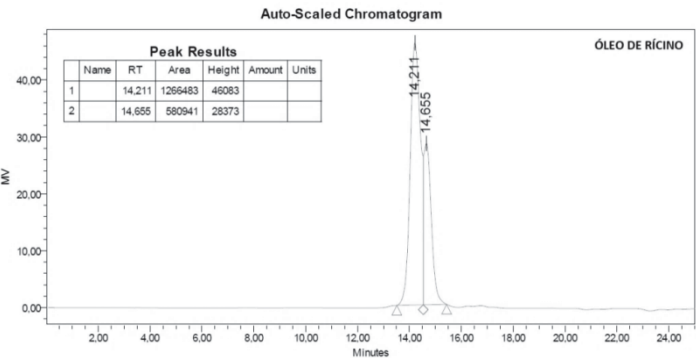
WANG, B. LI, S. TIAN, S. FENG, R. MENG, R, MENG, Y. A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with metanol. Fuel 104 (2013) 698–703.

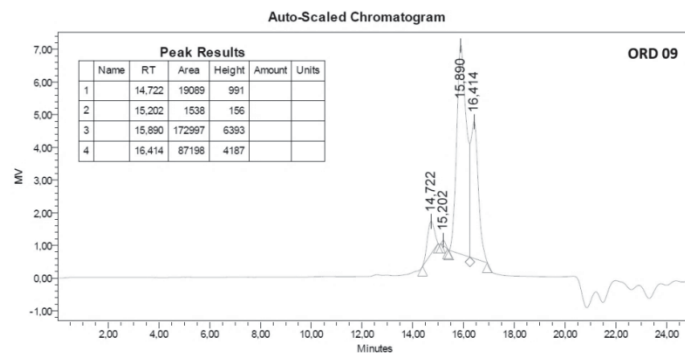
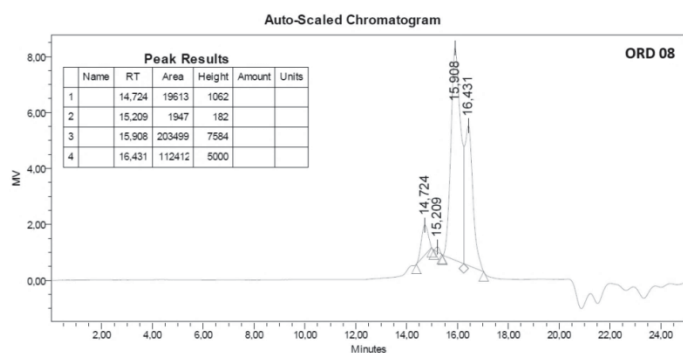
WESSLER, K. Sistemas de PHB e PHBV com PCL-T: comportamento de fase, reologia, propriedades mecânicas e processabilidade. Joinville. D  
issertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007.

YANG, J., ZHU, H., ZHAO, Y., JIANG, Q., CHEN, H., LIU, G., WANG, D. New insights into the beta-form crystal toughening mechanism in pre-oriented PHBV films. European Polymer Journal, 91, 81–91. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.03.017. 2017

ANEXOS

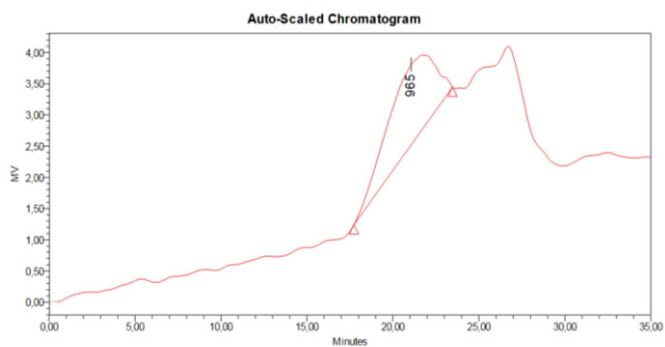
1.1 Cromatogramas referente as análise por GPC dos produtos transesterificado com DEG.





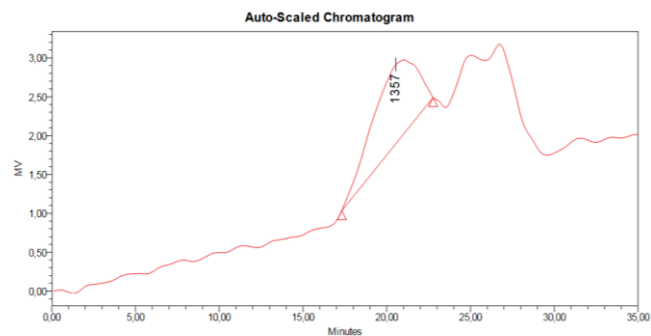
## 1.2 Cromatogramas referentes às análises por GPC para quantificação das massas molares dos poliésteres.

Os valores indicados nos cromatográficos obtidos são de MP (massa no ponto mais alto), não sendo obrigatoriamente o valor da massa molar, como indicado na tabela de resultados abaixo do gráfico.



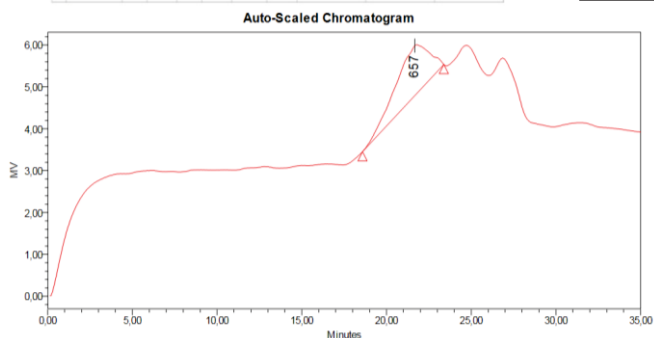
GPC Results								
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1
1	916	1354	965	1964	2543	1284	1,478402	

DMS-01



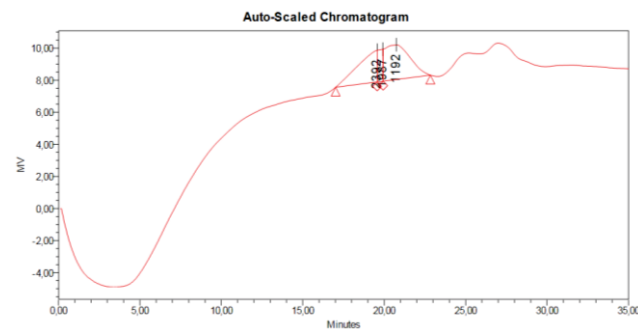
GPC Results								
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1
1	1233	1819	1357	2535	3205	1733	1,475026	

DMS-02



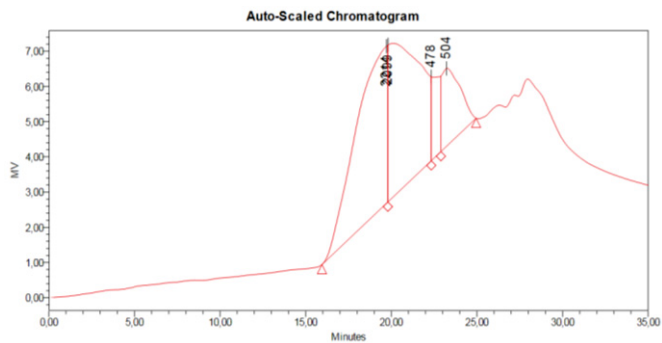
GPC Results								
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1
1	748	958	657	1278	1647	923	1,281503	

DMS-03



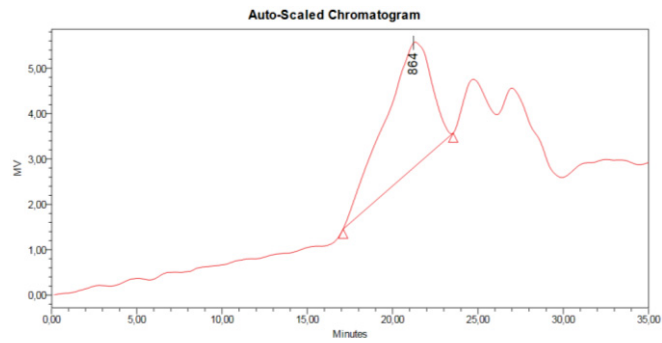
GPC Results								
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1
1	3410	3677	2392	4017	4426	3637	1,078212	
2	2170	2177	1987	2185	2192	2176	1,003443	
3	991	1191	1192	1316	1437	1134	1,165405	

DMS-04



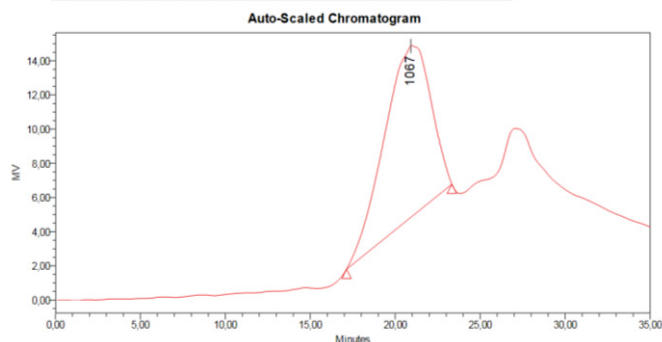
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	3556	4261	2214	5553	7804	4138	1,198304		
2	957	1164	2095	1372	1546	1131	1,216700		
3	454	455	478	455	455	455	1,000446		
4	695	1152	504	3316	8737	1033	1,661888		

DMS-06



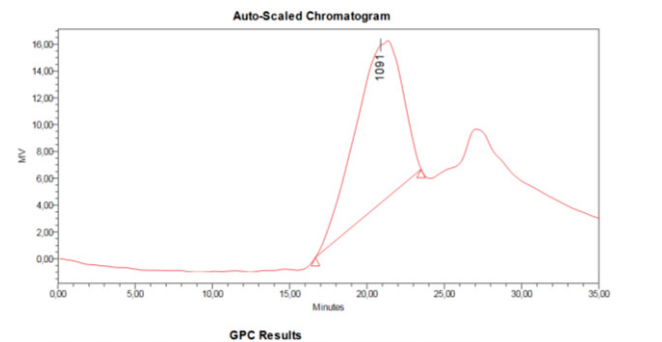
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1071	1653	864	2646	3596	1545	1,634403		

DMS-07



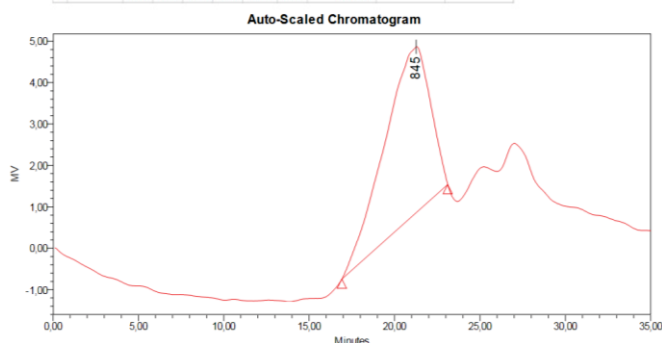
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1046	1593	1067	2355	3142	1507	1,522956		

DMS-08



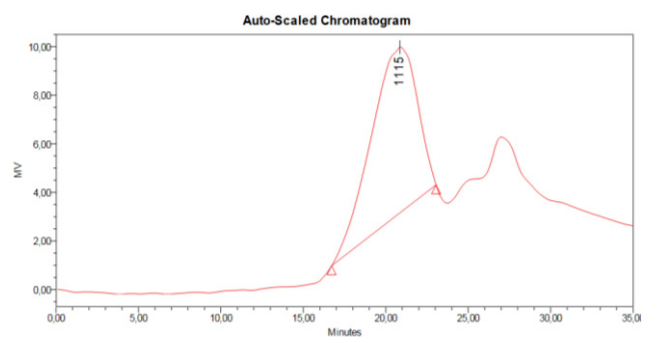
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1026	1702	1091	2786	4016	1586	1,656535		

DMS-09



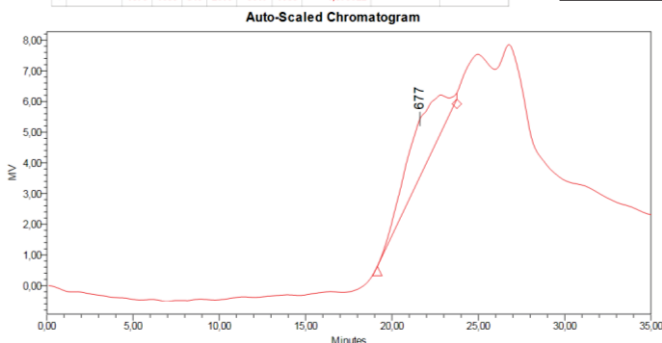
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1070	1680	845	2610	3617	1586	1,570922		

DMS-10



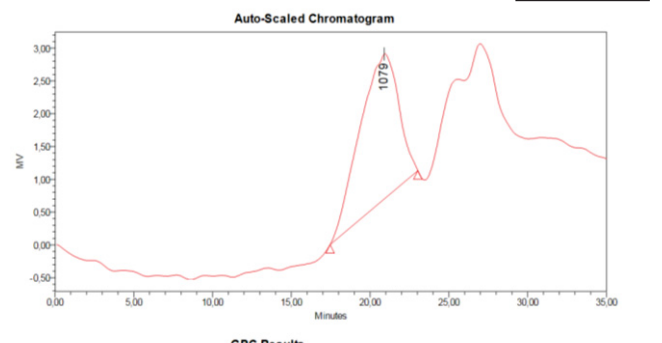
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1182	1845	1111	2806	3903	1740	1,561888		

DMS-11



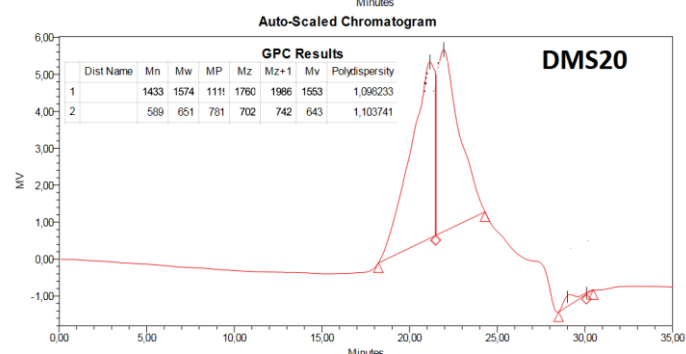
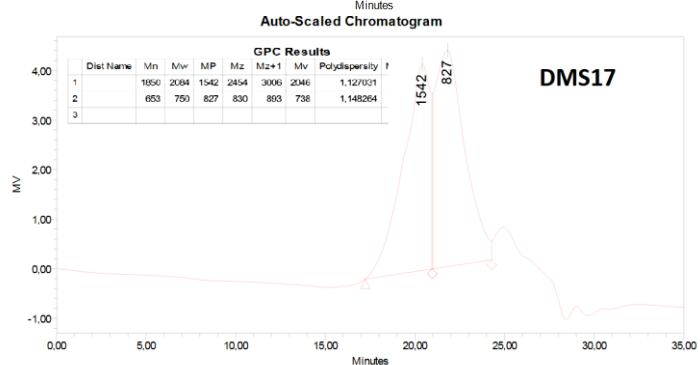
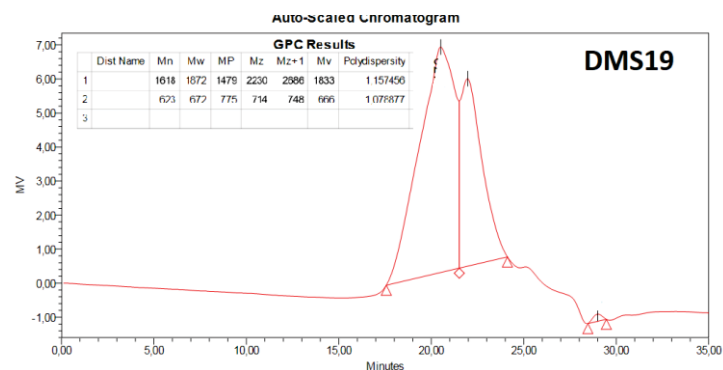
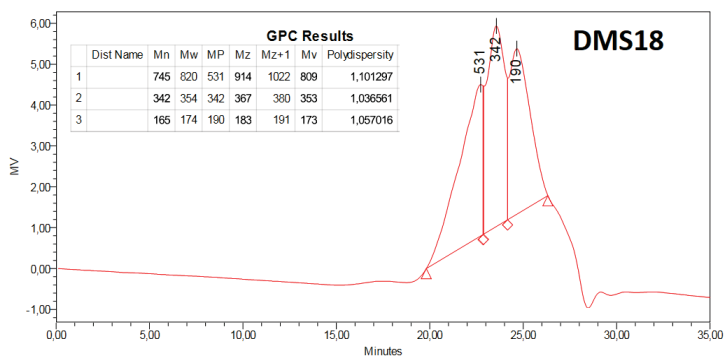
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	665	803	677	1014	1276	781	1,207321		

DMS-12



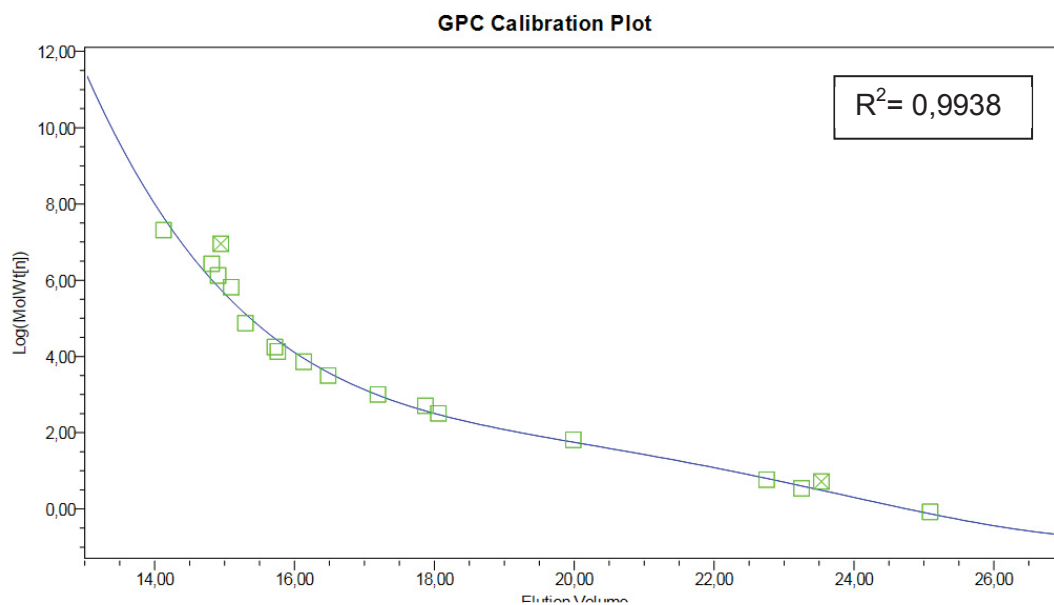
GPC Results									
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1161	1680	1071	2311	2897	1605	1,436629		

DMS-14



II

### 1.3 Curva de calibração do GPC para os poliésteres.



## 1.4. Espectros de infravermelho obtidos dos poliésteres

